

Untersuchungen zur Synthese von Polyurethanen aus Kraft-Lignin

von

Xuan Tung Do

Hochschule Bonn-Rhein-Sieg
Fachbereich Angewandte Naturwissenschaften

Zur Erlangung des akademischen Grades

Bachelor of Science

in

**Chemie mit
Materialwissenschaften**

2014

Prof. Dr. Steffen Witzleben

Erstprüfer

M.Sc. Sarah Grafen

Zweitprüfer

Prof. Dr. Michael Heinzelmann

Prüfungsausschussvorsitzender

04.09.2014

vorgelegt am

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende wissenschaftliche Arbeit selbständig angefertigt habe. Es wurden nur die in der Arbeit ausdrücklich benannten Quellen und Hilfsmittel benutzt. Wörtlich oder sinngemäß übernommenes Gedankengut habe ich als solches kenntlich gemacht.

Bonn, der 04.09.2014

Ort, Datum

Unterschrift

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich recht herzlich bei meinem Betreuer Herrn Prof. Dr. Steffen Witzleben und auch Frau Prof. Dr. Margit Schulze für die fachliche Betreuung dieser Arbeit und die Chance bedanken, im Projekt LignoBau an einem so komplexen Themengebiet wie dem Lignin arbeiten und forschen zu dürfen.

Mein Dank gilt den Mitarbeitern der Hochschule Bonn-Rhein-Sieg Michel Bergs, Esther van Dorp, Daniel Fine, Alexander Leiendecker und Christina Mekelburger, die mir stets hilfsbereit bei fachlichen Fragestellungen zur Seite standen. Hervorzuheben ist Dr. Kai Jakoby, der mir mit seiner Expertise im Bereich der Polymerchemie eine große Hilfe war.

Ein besonders großes Dankeschön gebührt M.Sc. Sarah Grafen, die mir als Betreuerin während meiner Laborarbeit immer mit Rat und Tat zur Seite stand.

Nicht zuletzt bedanke ich mich herzlichst bei meinen Eltern, ohne deren Antrieb ich es nicht so weit geschafft hätte, meiner Schwester, meinen Freunden, die mir Erholung vom Lernen boten, und meinen Kommilitonen, die mein Studium zu einer unvergesslichen Zeit gemacht haben.

Aurich, August 2014

Inhaltsverzeichnis

I.	Abbildungsverzeichnis	4
II.	Tabellenverzeichnis	5
III.	Abkürzungsverzeichnis	6
1	Einleitung	8
2	Ziel der Arbeit	9
3	Stand der Technik	10
3.1	Vorkommen und Struktur von Lignin	10
3.1.1	Einführung und Funktion von Lignin in Holz	10
3.1.2	Aufbau und Struktur	11
3.1.3	Isolation aus Holz	13
3.1.4	Anwendungsgebiete	16
3.2	Polyurethansynthese aus Lignin	17
3.2.1	Hydroxylgehaltsbestimmung	17
3.2.2	Synthese von Polyurethanen	20
3.3	Analysemethoden	25
3.3.1	Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie	25
3.3.2	Gel-Permeations-Chromatographie	26
3.3.3	Ubbelohde-Kapillarviskosimetrie	28
4	Experimenteller Teil	30
4.1	Geräte, Chemikalien und Materialien	30
4.1.1	Geräte	30
4.1.2	Chemikalien	31
4.1.3	Verbrauchsmaterialien	32
4.2	Durchführung	33
4.2.1	Acide Lignin Präzipitation	33
4.2.2	Herstellung der Maßlösung die für Hydroxylbestimmung	33
4.2.3	Hydroxylgehaltsbestimmung von Lignin	34
4.2.4	Hydroxylgehaltsbestimmung von Ethandiol und Saccharose	35
4.2.5	Darstellung der Polyurethane	36
4.2.6	GPC-Messung des Lignins	37
4.2.7	Viskositätsbestimmung der Lignin- und Polymerlösungen	38
4.2.8	FTIR-Messung	39
4.2.9	Schmelzpunktbestimmung	40
5	Ergebnisse	41
5.1	Acide Lignin Präzipitation	41
5.2	Titerbestimmung	41
5.3	Hydroxylgehaltsbestimmung von Ethandiol und Saccharose	42

5.4	Hydroxylgehaltsbestimmung von Lignin	43
5.5	Darstellung der Polyurethane	46
5.6	Molmassenverteilung von Lignin	46
5.7	Viskositätsbestimmung der Lignin- und Polymerlösungen	48
5.8	FTIR-Messung	50
5.9	Schmelzpunktbestimmung	54
6	Diskussion der Ergebnisse	55
6.1	Charakterisierung des Lignins mittels GPC	55
6.2	Hydroxylgehaltsbestimmung	55
6.3	FTIR-Messung	57
6.4	Viskositätsbestimmung.....	59
6.5	Schmelzpunktbestimmung	60
7	Zusammenfassung und Ausblick.....	62
8	Literatur	65
9	Anhang.....	67
9.1	Rechnungen zur Hydroxylgehaltsbestimmung von Lignin.....	67
9.2	Rechnungen zur Hydroxylgehaltsbestimmung von Ethandiol und Saccharose	68
9.3	Rechnungen zur Darstellung der Polyurethane	69

I. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 3-1: Cellulosefasern eingebettet in einer Hemicellulose-/Ligninmatrix (Quelle: Thakur et al. 2014)	11
Abbildung 3-2: Monomere von Lignin (Eingeklammert sind die Namen der Strukturen im Lignin mit Abkürzung) (a) p-Cumarylalkohol (4-hydroxyphenyl, H), (b) Coniferylalkohol (guaiacyl, G), (c) Synapylalkohol (syringyl, S) (Quelle: Thakur et al. 2014)	11
Abbildung 3-3: Verknüpfungstypen in Lignin (a) $\beta - O - 4$, (b) $\alpha - O - 4$, (c) $5 - 5$, (d) $\beta - O - \beta$, (e) $4 - O - 5$, (f) Phenylcoumaranstruktur (Quelle: Thakur et al. 2014)	12
Abbildung 3-4: Zeitlicher Verlauf der Entstehung von Acetylpyrrolidin (Quelle: Wegener/Strobel 1992)	18
Abbildung 3-5: Reaktionsgleichung für die Bildung von Urethan aus einem Alkohol und einem Isocyanat (Quelle: Tieke 2012)	20
Abbildung 3-6: Zusammensetzung der Reaktionsmasse (Quelle: Bonini et al. 2005)	22
Abbildung 3-7: Mittlere molare Massen der Polyurethane (Quelle: Bonini et al. 2005)	22
Abbildung 3-8: Molare Massen des unmodifizierten/modifizierten Lignins (Quelle: Saito et al. 2013)	23
Abbildung 3-9: Molare Massen des Polyurethans abhängig vom Massenanteil des modifizierten Lignins (Quelle: Saito et al. 2013)	23
Abbildung 3-10: Molare Masse des Lignins und der Polyurethane (Quelle: Duong et al. 2014)	24
Abbildung 3-11: Schematische Darstellung eines Ubbelohde-Kapillarviskosimeters (Quelle: Tieke 2012)	28
Abbildung 5-1: Molmassenverteilung von Lignin mit dem VWD aufgenommen	47
Abbildung 5-2: Molmassenverteilung von Lignin mit dem RID aufgenommen ..	47
Abbildung 5-3: Grafischer Auftrag der Viskosität gegen die Reaktionsdauer	49
Abbildung 5-4: FTIR-Spektren aller Polymere	50
Abbildung 5-5: FTIR-Spektren aller Ausgangsstoffe und eines Polymers	50
Abbildung 6-1: Ergebnisse der Hydroxylgehaltsbestimmung von Cateto <i>et al.</i> (Quelle: Cateto et al. 2008)	56
Abbildung 6-2: Chemische Struktur von PPTA (Quelle: Brahm 2009)	61

II. Tabellenverzeichnis

Tabelle 3-1: Eigenschaften verschiedener technischer Lignine (Quelle: Puls 2009)	15
Tabelle 3-2: Anwendungsgebiete technischer Lignine aus dem Sulfit- und Sulfatprozess	16
Tabelle 4-1: Auflistung der verwendeten Geräte sowie deren Software	30
Tabelle 4-2: Auflistung der verwendeten Chemikalien mit Gehaltsangabe	31
Tabelle 4-3: Auflistung der verwendeten Verbrauchsmaterialien mit wichtigen technischen Daten	32
Tabelle 4-4: Tabellarische Darstellung der Reaktionsmischungszusammensetzung (Rechnungen siehe Anhang)	36
Tabelle 4-5: Messbedingungen für die Bestimmung der Molmassenverteilung von Lignin	38
Tabelle 5-1: Ausbeute der aciden Lignin Präzipitation.....	41
Tabelle 5-2: Ergebnisse der Titerbestimmung.....	41
Tabelle 5-3: Ausbeute an Polyurethan	46
Tabelle 5-4: Gegenüberstellung der mittleren Molmassen ermittelt mit dem VWD und RID	48
Tabelle 5-5: Ergebnisse der Kapillarviskosimetrie	49
Tabelle 5-6: Tabellarische Bandenzuordnung von Lignin	52
Tabelle 5-7: Tabellarische Bandenzuordnung von MDI	53
Tabelle 5-8: Tabellarische Bandenzuordnung von LigPu 3012	54

III. Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
ATR	Abgeschwächte Totalreflektion
C_x	Kette bestehend aus x Kohlenstoffatomen
DMA	Dynamisch-mechanische Analyse
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie
G	Guaiacyl
GC	Gaschromatographie
GPC (SEC)	Gel-Permeations-Chromatographie (Size Exclusion Chromatography)
H	4-hydroxyphenyl
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
KPG	Kerngezogenes Präzisions-Glasgerät
Lig	Lignin
LigPu	Aus Lignin synthetisiertes Polyurethan
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie. 1H , ^{13}C und ^{31}P beschreiben die betrachteten Isotope
p –	Para-Stellung
PPTA	Poly(p -phenylenterephthalamid)
RID	Brechungsindexdetektor
S	Syringyl
VWD	Variabler-Wellenlängen-Detektor

Formelzeichen	Bedeutung
A	Wassergehalt
c	Konzentration
Δp	Druckdifferenz
η	Dynamische Viskosität
K	Konstante
l	Länge
m	Masse
M	Molare Masse
\bar{M}_n	Zahlenmittel
\bar{M}_w	Massenmittel
\bar{M}_z	Zentrifugenmittel
NCO/OH	Verhältnis von Isocyanat zu Hydroxyl
ν	Kinematische Viskosität
OHZ	OH-Zahl
r	Radius
t	Zeit ggf. auch Titer
ϑ	Korrektursekunde
V	Volumen

1 Einleitung

Polyurethan wird als eines der wichtigsten und vielseitigsten synthetischen Polymere der modernen Welt erachtet. Es findet in verschiedensten Bereichen Anwendung wie z.B. als Anstrichmittel oder Lackfarbe, als Elastomer, Hartschaum für Verpackungen und Dämmstoffe aber auch als Weichschaum für Matratzen und Autositze. Die Synthese dessen erfolgt durch eine Polyadditionsreaktion zwischen Polyisocyanaten und Polyolen, Ausgangsstoffen mit jeweils mindestens zwei hoch reaktiven Isocyanatgruppen bzw. mindestens zwei Hydroxylgruppen pro Molekül. Derzeit werden beide Ausgangsstoffe aus Erdöl gewonnen.¹ Angesichts des begrenzten Vorkommens und der Endlichkeit petrochemischer Ressourcen und des dennoch steigenden Bedarfs an Kunststoffen konzentrieren sich viele Wissenschaftler auf die Suche nach nachwachsenden Rohstoffen, welche ihren fossilen Counterpart ersetzen können.²

Lignin, welches nach Cellulose und Chitin das dritthäufigst vorkommende Biopolymer der Erde ist, wird als möglicher Substituent für die auf Erdöl basierenden Polyole angesehen. Bei Lignin handelt es sich um ein komplexes, dreidimensional unregelmäßig vernetztes Polymer, welches neben Cellulose und Hemicellulose bis zu einem Drittel der Trockenmasse von Holz einnehmen kann.³ Als nachwachsender und somit nahezu unerschöpflicher Rohstoff wird Lignin, das als Nebenprodukt in der Papier- und Zellstoffindustrie in einer Menge von etwa 70 Millionen Tonnen pro Jahr anfällt, derzeit ohne große Wertschöpfung hauptsächlich energetisch genutzt, indem es verbrannt wird.⁴ Trotz der nahezu unbegrenzten Verfügbarkeit liegt dessen Weltmarktbedarf für die chemische Nutzung im Bezug auf die jährlichen Produktionskapazitäten nur bei rund zwei Prozent.⁵

¹ Vgl. Pan/Saddler 2013

² Vgl. Schulze 2014

³ Vgl. Wang et al. 2013

⁴ Vgl. Faria et al. 2012

⁵ Vgl. Cateto et al. 2014

2 Ziel der Arbeit

Ziel dieser wissenschaftlichen Arbeit ist die Synthese von thermoplastischen Polyurethanen aus Kraft-Lignin durch eine Lösemittelpolyaddition. Es soll zudem der Einfluss von Reaktionszeit sowie Isocyanat-zu-Hydroxyl-Verhältnis auf das fertige Polymer analysiert werden. Die Polyurethane sowie das Kraft-Lignin werden hierzu soweit möglich chromatografisch (GPC), rheologisch (Ubbelohde Kapillarviskosimetrie), spektroskopisch (FTIR) und thermisch (Schmelzpunkt) untersucht.

3 Stand der Technik

3.1 Vorkommen und Struktur von Lignin

3.1.1 Einführung und Funktion von Lignin in Holz

Bei natürlichem Lignin handelt es sich um ein dreidimensional vernetztes Biopolymer polyphenolischer Natur und hoher molarer Masse. Das Wort Lignin selbst leitet sich vom lateinischen Wort *lignum* ab und bedeutet so viel wie Holz.⁶ Der Etymologie entsprechend nimmt Lignin abhängig von der botanischen Herkunft ungefähr 18 – 35 %⁷ der Masse von Holz ein und ist somit bezogen auf das natürliche Vorkommen in der gleichen Größenordnung verfügbar wie Cellulose und Chitin⁸. Wenn man Holz als Faser-Matrix-Verbundwerkstoff (vgl. Abbildung 3-1) betrachtet, ist die Cellulose als faseriges Material für die Zug- und Biegefestigkeit des Holzes verantwortlich, während das Lignin und die Hemicellulose als amorphe Matrix die Fasern umschließen, für die Druckfestigkeit sorgen und so das Höhenwachstum von verholzten Pflanzen ermöglichen. Zusätzlich dient Lignin durch seine aromatische, chemische Struktur und seine hohe molare Masse als UV-Schutz und Schutz vor mikrobiellen Angriffen und stellt durch seine hydrophobe Eigenschaften den Wasser- und Nährstofftransport in der Pflanze sicher.^{9,10}

⁶ Vgl. Stowasser/Petschenig/Skutsch 2008

⁷ Vgl. Saito et al. 2013

⁸ Vgl. Cateto et al. 2014

⁹ Vgl. Thakur et al. 2014

¹⁰ Vgl. Wüning 2001

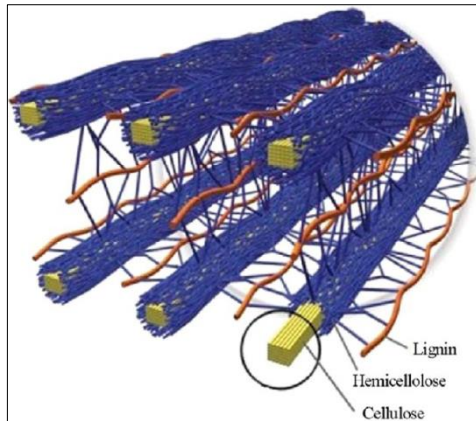


Abbildung 3-1: Cellulosefasern eingebettet in einer Hemicellulose-/Ligninmatrix (Quelle: Thakur et al. 2014)

3.1.2 Aufbau und Struktur

Lignin entsteht bei der Lignifizierung, der Verholzung von pflanzlichen Zellen. Dessen amorphe polyphenolische Struktur wird dabei durch eine enzymatisch initiierte Polymerisation von p-Cumarylalkohol (H), Coniferylalkohol (G) und Sy-napylalkohol (S) (vgl. Abbildung 3-2) unter Wasserstoffabspaltung erzeugt. Diese drei Monomere können in zwei Molekülbereiche aufgeteilt werden: Sie bestehen zum einen aus einem aromatischen Ring und zum anderen aus einer C_3 -Einheit. Sowohl der aromatische als auch der aliphatische Bereich ist mit jeweils einer Hydroxylgruppe substituiert, welche die einzig nützlichen Reaktionsstellen für die Synthese von Polyurethanen darstellen.¹¹

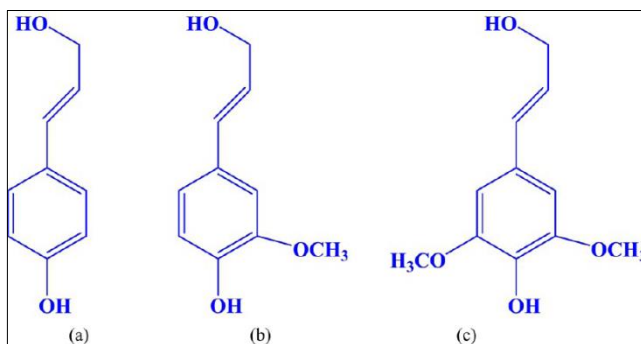


Abbildung 3-2: Monomere von Lignin (Eingeklammert sind die Namen der Strukturen im Lignin mit Abkürzung) (a) p-Cumarylalkohol (4-Hydroxyphenyl, H), (b) Coniferylalkohol (guaiacyl, G), (c) Sy-napylalkohol (syringyl, S) (Quelle: Thakur et al. 2014)

¹¹ Vgl. Hatakeyama/Hatakeyama 2009

Neben der gemeinsamen phenylpropanoiden Struktur und den Hydroxylgruppen unterscheiden sich die Monomere nur durch die Anzahl an Methoxygruppen, die am aromatischen Ring gebunden sind (vgl. Abbildung 3-2). Bei der radikalischen Biosynthese¹² von Lignin bilden sich zwischen den Monomeren sowohl Etherbindungen ($\beta - O - 4$, $\alpha - O - 4$, $4 - O - 5$)¹³ als auch Kohlenstoff-Kohlenstoffbindungen (vgl. Abbildung 3-3) aus.

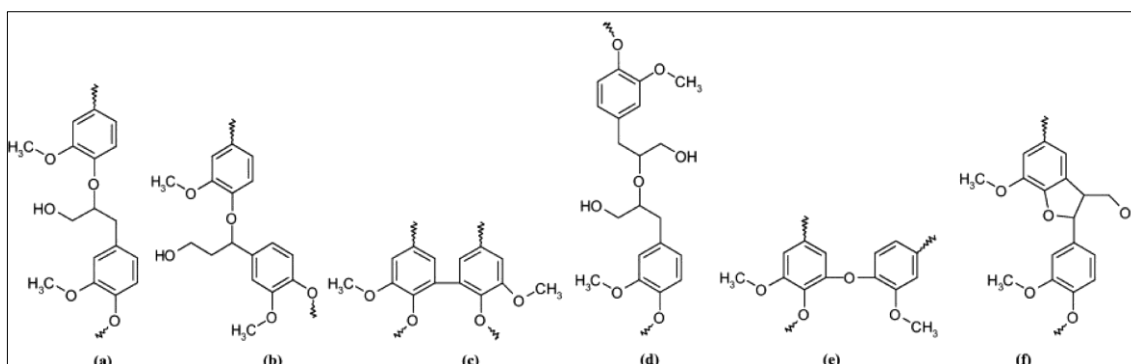


Abbildung 3-3: Verknüpfungstypen in Lignin (a) $\beta - O - 4$, (b) $\alpha - O - 4$, (c) $5 - 5$, (d) $\beta - O - \beta$, (e) $4 - O - 5$, (f) Phenylcoumaranstruktur (Quelle: Thakur et al. 2014)

Die $\beta - O - 4$ -Bindung, bei der die phenolische Hydroxylgruppe des Phenylpropanoids mit dem β -Kohlenstoffatom der C_3 -Einheit verknüpft ist, bildet den Großteil aller Verknüpfungen zwischen den Monomeren in Lignin-Makromolekül. In Abhängigkeit von der Lignin-Herkunft, also ob es aus Hart- oder Weichhölzern extrahiert wurde, verändert sich die Zusammensetzung des Lignins bezüglich der Monomere. So dominiert z.B. in Weichhölzern die Guaiacyl-Struktur, während in Harthölzern sowohl Syringyl- als auch Guaiacyl-Strukturen zu finden sind. Dabei ist die Syringyl-Struktur dominierend. In Lignin aus Gräsern dominiert die Cumarylalkohol-Struktur. Zusammengefasst bedeutet es, dass Lignin aus Weichhölzern eher verzweigter und vernetzter ist, während Lignin aus Harthölzern eine höhere Linearität aufweist.¹⁴

¹² Vgl. Hatakeyama/Hatakeyama 2009

¹³ Vgl. Cateto et al. 2010

¹⁴ Vgl. Thakur et al. 2014

3.1.3 Isolation aus Holz¹⁵¹⁶

Die Extraktion von Lignin aus verholztem Material wird in verschiedenen chemischen Prozessen realisiert. Bei der Isolation werden die großen, natürlichen Lignin-Makromoleküle in kleinere Fragmente gebrochen. Das dabei entstehende technische Lignin weist abhängig von der Isolationsprozedur unterschiedliche chemische, physikalische und strukturelle Eigenschaften auf. Bei den kommerziell am häufigsten genutzten Prozessen können bezogen auf die verwendeten Chemikalien zwei Gruppen gebildet werden: Die eine Prozessgruppe folgt einem säurekatalysierten Mechanismus, während die andere Gruppe dem Mechanismus der Basenkatalyse folgt.

Eine Möglichkeit, das Lignin von Cellulose und anderen chemischen Verbindungen im Holz zu trennen ist das Sulfitverfahren, einem schwefelhaltigen Verfahren zur Gewinnung von Zellstoff. Bei dem ungefähr 25 % der Zellstoffproduktionsanlagen ausmachenden Prozess fällt das Lignin als Nebenprodukt in Form von Ligninsulfonat an. Zerkleinertes Holz wird mit heißer Hydrogensulfidlösung behandelt. Je nach Verfahren dienen Calcium, Magnesium, Natrium oder Ammonium als Kationen. Beim Aufschluss treten folgende drei Hauptreaktionen auf: (1) Lignin reagiert mit freier schwefliger Säure unter Bildung von Ligninsulfonsäure, (2) Ligninsulfonsäure bildet mit oben genannten Gegenionen ein lösliches Ligninsulfonat und (3) Ligninsulfonat wird fragmentiert. Gleichzeitig wird das Lignin hydrolysiert, wobei die α -Ether- und β -Ether-Bindungen gespalten werden und die molare Masse des technischen Lignins im Vergleich zum natürlichen Lignin abnimmt. Das nun wässrig gelöste Ligninsulfonat kann einfach durch Filtration von den noch festen Rückständen wie z.B. Cellulose oder Hemicellulose getrennt und durch Trocknung isoliert werden.

Ein weiterer Prozess ist das Sulfatverfahren oder auch Kraft-Aufschluss genannt. Dieser Name kommt daher, dass der bei diesem Verfahren hergestellte

¹⁵ Im Folgenden grundlegend: Wüning 2001

¹⁶ Im Folgenden grundlegend: Thakur et al. 2014

Zellstoff eine höhere Reißfestigkeit aufweist als bei anderen Verfahren. Beim Kraft-Aufschluss, dem derzeit dominierenden großtechnischen Verfahren zur Gewinnung von Zellstoff, wird zerkleinertes Holz im Wesentlichen mit einer wässrigen Lösung aus Natriumhydroxid und Natriumsulfid mit einem pH-Wert von ungefähr 13 – 14 bei erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur für mehrere Stunden behandelt. Durch nukleophile Substitution durch das Sulfid-Anion werden die $\beta - O - 4$ -Verknüpfungen des Lignins gespalten. Bei der Degradation des Lignins nimmt die Anzahl an Hydroxylgruppen mit abnehmender molarer Masse zu. Das nun im Alkalischen lösliche Kraft-Lignin kann auch hier einfach von den festen Bestandteilen getrennt und durch Trocknung isoliert werden. Zusätzlich bietet sich die Isolation durch Ausfällung mit Säure an. Bei der Fällung nach dem *LignoBoost*-Verfahren geschieht dies durch schrittweise Einleitung von Kohlenstoffdioxid und Zugabe von Schwefelsäure.¹⁷

Neben den beiden oben genannten Verfahren gibt es noch eine Vielzahl anderer Verfahren zur schwefelfreien Herstellung von Lignin. Eines davon ist das chemische Organosolv-Verfahren, bei dem für die Gewinnung von Lignin unter anderem verschiedene Lösemittel wie Ethanol, Methanol, Ameisensäure oder Essigsäure verwendet werden, oder das Sodaverfahren. Neben den chemischen Methoden gibt es noch physikalische Aufschlussverfahren wie Hydrothermolyse, Pulverisieren oder das *Steam-Explosion*-Verfahren. Biologisch kann Lignin aus dem Rückstand, der bei der Gärung von Biomasse zu Bioethanol oder Biogas entsteht, gewonnen werden.

Die Eigenschaften einiger technischer Lignine werden im Folgenden tabellarisch dargestellt (vgl. Tabelle 3-1).

¹⁷ Vgl. Puls 2009

Tabelle 3-1: Eigenschaften verschiedener technischer Lignine (Quelle: Puls 2009)

	Sulfatverfahren	Sulfitverfahren	Sodaverfahren	Organosolv-Verfahren
Lignintyp	Kraft-Lignin	Ligninsulfonat	Soda-Lignin	Schwefelfreies Lignin
Molekulargewicht	2000-3000	20000-50000	5000-6000	2000-5000
Polydispersität	2-3	6-8	9-10	2,4-6,3
Löslichkeit	Alkali, org. Lösemittel	Wasser, unlöslich in org. Lösemitteln	Alkali, 92 % in 0,5 N NaOH	Alkali, org. Lösemittel
Funktionelle Gruppen	Viele phenol. OH	Wenig phenol. OH	Wenig phenol. OH	Viele phenol. OH
Farbe	Dunkelbraun	Hellbraun	Braun	Hellbraun

3.1.4 Anwendungsgebiete

Für Ligninsulfonat und Kraft-Lignin gibt es eine Reihe von Anwendungsgebieten. In Tabelle 3-2 werden einige gängige Anwendungsbereiche aufgelistet.

Tabelle 3-2: Anwendungsgebiete technischer Lignine aus dem Sulfite- und Sulfatprozess

	Ligninsulfonat¹⁸	Kraft-Lignin¹⁹
Anwendungen	<ul style="list-style-type: none"> • Fließ-/Dispergiermittel in Beton • Bindemittel beim Pelletieren • Zusatz in Amino-/ Phenoplasten • Hilfsstoff für Bohrungen • Als Rohstoff für die Herstellung von Vanillin oder Dimethylsulfoxid²⁰ • Rußersatz, Füllstoff für Reifen und Gummis 	<ul style="list-style-type: none"> • Unmodifiziert: <ul style="list-style-type: none"> ○ Trägermaterial ○ UV-Absorber ○ Modifizierung rheologischer Eigenschaften ○ Ersatz für Phenole in PF-Harzen • Modifiziert: <ul style="list-style-type: none"> ○ Nach Sulfonierung Verwendung wie Ligninsulfonate ○ Aktivkohle ○ Rußersatz, Füllstoff für Reifen und Gummis ○ Kohlenstofffasern

¹⁸ Vgl. Wünning 2001

¹⁹ Vgl. Puls 2009

²⁰ Vgl. Cateto et al. 2008

3.2 Polyurethansynthese aus Lignin

3.2.1 Hydroxylgehaltsbestimmung

Jeder Synthese von Polyurethanen geht eine Bestimmung des Hydroxylgehaltes der Polyolkomponente voraus. Die genaue Kenntnis des Hydroxylgruppengehaltes ist essenziell für die Formulierung der chemischen Reaktion. Eine Vielzahl an Bestimmungsmethoden wird in der Literatur beschrieben. Die typischen Prozeduren beinhalten unter anderem spektroskopische Techniken (Kernspinresonanzspektroskopie, UV-Spektroskopie oder Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie), nasschemische Methoden (Acetylierung, Permanganometrie oder Aminolyse) oder eine Kombination von beiden.

Unter den spektroskopischen Methoden ist die Kernspinresonanz (NMR)-Spektroskopie für die Charakterisierung von Ligninen sehr weit verbreitet und die meisten Untersuchungen werden mit ^1H -NMR, ^{13}C -NMR und ^{31}P -NMR-Spektroskopie durchgeführt. ^{13}C -NMR wird an acetylierten Proben durchgeführt und gibt Aufschluss über den Gehalt an aliphatischen (primäre und sekundäre) und gesamten, phenolischen Hydroxylgruppen. Die Anzahl an Hydroxylgruppen wird zumeist bezogen auf eine Phenylpropaneinheit (C_9) angegeben. Phenolische Hydroxylgruppen können auch mit ^1H -NMR an acetylierten Proben bestimmt werden. Durch den Austausch der phenolischen Wasserstoffprotonen gegen Deuteriumprotonen mit Hilfe von schwerem Wasser kann die gleiche Bestimmung auch ohne vorherige Acetylierung durchgeführt werden. Mit ^{31}P -NMR kann nach einer Derivatisierung des Lignins mit 2-Chlor-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaphospholan zusätzlich zu Ergebnissen ähnlich wie bei der ^{13}C -NMR sogar zwischen den einzelnen Typen phenolischer Hydroxylgruppen (p-Hydroxyphenyl-, Guaiacyl- oder Syringyl-Strukturen) unterschieden werden.²¹

Nasschemisch lässt sich der gesamte, phenolische Hydroxylgruppengehalt mit

²¹ Vgl. Cateto et al. 2008

der Methode nach Mansson bestimmen²². Sämtliche Hydroxylgruppen der Lignin-Probe (ca. 100 mg) werden hierfür als Erstes mit Hilfe von Pyridin und Essigsäureanhydrid (2 mL, 1:1 v/v) quantitativ acetyliert (24 h unter Stickstoff bei 45 °C). Die Vollständigkeit der Acetylierung wird mittels Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie überprüft. Das acetylierte Lignin wird nach Zugabe von Methanol (1 mL) und Dichlormethan (8 mL) zum Acetylierungsreagenz durch mehrfaches Ausschütteln mit Salzsäure (2 N) aus der organischen Phase isoliert. Diese wird vor dem Eindampfen über Natriumsulfat getrocknet. Das gewonnene, acetylierte Lignin wird dann mit Pyrrolidin zur Reaktion gebracht. Es kommt zu einer selektiven Deacetylierung des acetylierten Lignins. Hierbei werden bevorzugt erst die aromatischen Ester und danach die aliphatischen Ester aminolysiert. Die Entstehung des Acetylpyrrolidins wird über einen Zeitbereich von 60 Minuten im Intervall von 5 Minuten mit einem Gaschromatographen verfolgt. Abbildung 3-4 zeigt die zeitabhängige Entstehung des Acetylpyrrolidins. Durch Extrapolation des linearen Bereichs der Kurve, der die Aminolyse der aliphatischen Ester zeigt, auf den Zeitpunkt 0 kann auf den gesamten, phenolischen Hydroxylgruppengehalt zurückgeschlossen werden.²³

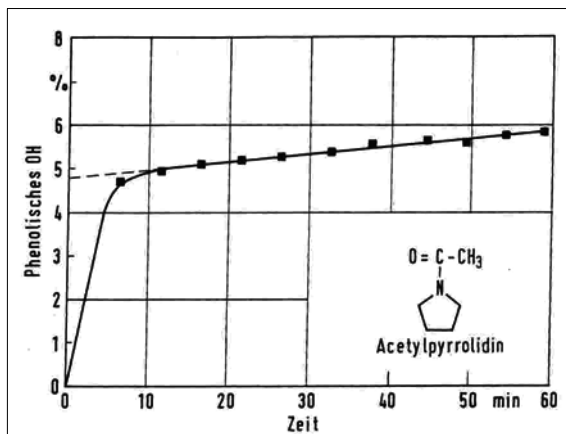


Abbildung 3-4: Zeitlicher Verlauf der Entstehung von Acetylpyrrolidin (Quelle: Wegener/Strobel 1992)

Eine weitere nasschemische Methode, welche aber nur den gesamten Hydroxylgruppengehalt erfassen kann, ist die Methode nach ISO 14900:2001(E). Die-

²² Vgl. Wegener/Strobel 1992

²³ Vgl. Wegener/Strobel 1992

se Methode wurde für die Bestimmung des Hydroxylgruppengehaltes von Polyolen für die Synthese von Polyurethanen entwickelt und ist speziell für sterisch anspruchsvolle Analyten geeignet. Die zu analysierende Substanz wird bei diesem Verfahren in 25 mL einer Mischung aus Essigsäureanhydrid (127 mL), wasserfreiem Pyridin (1000 mL) und Imidazol (16 g) als Katalysator unter Rückfluss gekocht (115 °C). Nach einer dem Analyten individuell angepassten Rückflusszeit wird die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt und mit einem Überschuss an Wasser versetzt. Bei der Reaktion kommt es zwischen allen Hydroxylgruppen des Analyten und den Essigsäureanhydridmolekülen zu einer Veresterungsreaktion nach dem Mechanismus der nukleophilen Substitution an Carbonsäurederivaten. Der Analyt wird acetyliert und es entsteht Essigsäure. Alle Essigsäureanhydridmoleküle, welche nicht an der Reaktion teilgenommen haben, werden durch die Zugabe von Wasser hydrolysiert. Es entsteht weitere Essigsäure. Die gesamte Essigsäure wird gegen Natronlauge (0,5 M) bis zum Äquivalenzpunkt rücktitriert. Aus der Volumendifferenz der verbrauchten Natronlauge zwischen der Probe und der gleich behandelten Blindprobe kann auf den Hydroxylgruppengehalt geschlossen werden. Diese Methode bildet die Grundlage dieser wissenschaftlichen Arbeit.

3.2.2 Synthese von Polyurethanen

Bei der klassischen Synthese von Polyurethanen werden Polyole (klassische Polyole, Polyester-Polyole oder Polyether-Polyole) und Polyisocyanate (Toluoldiisocyanat, Methyldiphenyldiisocyanat oder Hexamethyldiisocyanat) mit einander zur Reaktion gebracht. Die Verknüpfung erfolgt durch die Reaktion einer Isocyanatgruppe ($-N = C = O$) mit einer Hydroxylgruppe ($-OH$) unter Bildung einer Urethangruppe ($-NH - CO - O -$). Im Vergleich zur Polykondensation erfolgt hierbei keine Abspaltung von Nebenprodukten. Abbildung 3-5 zeigt die Reaktionsgleichung für die Polyadditionsreaktion, bei der aus den beiden Ausgangsstoffen das Polyurethan gebildet wird.

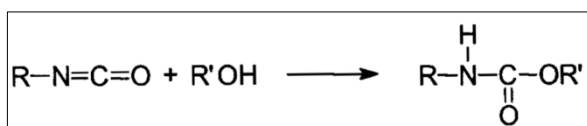


Abbildung 3-5: Reaktionsgleichung für die Bildung von Urethan aus einem Alkohol und einem Isocyanat (Quelle: Tieke 2012)

Praktisch bieten sich für die Herstellung von Polyurethanen zwei Wege an: Der erste Weg ist das so genannte *One-Shot*-Verfahren oder Einstufen-Verfahren, bei dem die Polyolkomponente direkt mit der Polyisocyanatkomponente zur Reaktion gebracht und ausgehärtet wird. Beim Präpolymerverfahren (Zweistufen-Verfahren) wird erst ein Polymer niedriger molarer Masse als Zwischenprodukt hergestellt, welches in einem zweiten Schritt durch Verknüpfen der funktionellen Gruppen zum endgültigen Polymer reagiert.²⁴

Viele Forschergruppen rund um die Welt haben ihren Fokus darauf gelegt, die Polyolkomponente durch verschiedene Arten von Ligninen zu ersetzen. So wurden Lignine eingesetzt, um z.B. Polyurethanhartschäume (Cateto²⁵, Pan²⁶, Xue²⁷), mit Kohlenstoffnanoröhren dotierte Elastomere für Sensoranwendungen

²⁴ Vgl. Tieke 2012

²⁵ Cateto et al. 2014

²⁶ Pan/Saddler 2013

²⁷ Xue/Wen/Sun 2014

(Faria²⁸) oder thermoplastische Polyurethane (Bonini²⁹, Duong³⁰, Saito³¹) zu synthetisieren. Im Folgenden soll und kann nur ein kleiner Überblick über die aktuellen Forschungsergebnisse bezüglich thermoplastischer Polyurethane geschaffen werden.

2005 veröffentlichten Bonini *et al.* ihrer Forschungsergebnisse zur Synthese von Polyurethanen aus Lignin. Das eingesetzte Lignin wurde mit Hilfe des *Steam-Explosion*-Verfahrens aus Stroh extrahiert. Das entstandene Vorhydrolysat (100 g) wurde zweifach mit heißem Wasser (250 – 300 mL, 65 °C) gewaschen, um Zucker und Hemicellulose zu entfernen. Im Anschluss wurde das Vorhydrolysat zweifach mit Natronlauge (1,5 %, 250 mL) bei 90 °C für jeweils 15 Minuten behandelt. Das finale Lignin wurde mit Hilfe von Schwefelsäure (20 %) bei $pH = 2$ aus der heißen Lauge ausgefällt, abfiltriert, gewaschen und bei 105 °C getrocknet. Für die Polyurethansynthese wurden Lignin und Tolylene-2,4-diisocyanat-terminiertes Poly(1,4-butan-diol)-Präpolymer mit einer katalytischen Menge Zinnoktoat für 5 Stunden in Tetrahydrofuran (THF) suspendiert (vgl. Abbildung 3-6). Nach Abdampfen des Lösemittels wurde die Mischung über Nacht in einem Ofen auf 72 °C temperiert. Die Ergebnisse der GPC-Messungen des Polyurethans und des acetylierten Lignins ($M_n = 3509$, $M_w = 15096$, $M_z = 40966$) sind in Abbildung 3-7 dargestellt. Sie beziehen sich auf Polystyren als Polymerstandard.

²⁸ Faria et al. 2012

²⁹ Bonini et al. 2005

³⁰ Duong et al. 2014

³¹ Saito et al. 2013

Entry	Lignin (g)	Diisocyanate ^a (g)		mEq	Ethandiol (g)	Yield (g)
		A	B			
1	1.000	0.138		2.04		0.826
2	1.000	0.200		3.06		0.806
3	1.000	0.270		4.08		0.830
4	1.000	0.138		2.04	0.070	0.752
5	1.000	0.138		2.04	0.100	0.710
6	1.000	0.200		3.06	0.070	0.650
7	1.000	0.200		3.06	0.100	0.810
8	1.000	0.270		4.08	0.070	0.830
9	1.000	0.270		4.08	0.100	0.802
10	1.000		0.891	1.02		1.784
11	1.000		1.510	1.53		2.451
12	1.0		2.103	2.04		3.063

^a A: 4,4'-methylenbis(phenylisocyanate); B: poly(1,4-butandiol)tolylene- 2,4-diisocyanate terminated.

Abbildung 3-6: Zusammensetzung der Reaktionsmasse (Quelle: Bonini et al. 2005)

Entry ^a	M _n	M _w	M _z	M _p
10	766	5517	35268	939
11	1301	7819	37927	3268
12	1371	6830	28857	4047

^a The entry refers to those of Table I.

Abbildung 3-7: Mittlere molare Massen der Polyurethane (Quelle: Bonini et al. 2005)

Den Präpolymer-Ansatz verfolgten auch Saito *et al.* 2013. Sie stellten im ersten Schritt mit Formaldehyd vernetztes Lignin her, indem von *Lignol Innovations Canada* bezogenes Lignin (1 kg) zusammen mit einer Formaldehydlösung (4 %, 1,2 L, 1,6 Mol Formaldehyd) und Kaliumhydroxyd (18,0 g, 0,32 Mol) in THF (3 L) für 7 Stunden bei 55 °C, gefolgt von 17 Stunden bei 25 °C, gerührt wurde. Nach Fällung der Reaktionsmischung in Isopropanol und Waschen des Niederschlages wurde dieser erneut in THF aufgelöst. Der Prozedur folgte eine erneute Fällung in einer Isopropanol-Methanolmischung (50:50), aus der das Lignin durch Filtration gewonnen und mit Methanol gewaschen werden konnte. Getrocknet wurde es unter Vakuum bei 60 °C für 18 Stunden. Das modifizierte Lignin (16 g) wurde mit oligomeren Polybutadiendiisocyanat (4 g), einem mit Isocyanat terminiertem Polybutadien, und mit Dibutylzinndilaurat als Katalysator (0,06 g) in 1,4-Dioxan (40 mL) als Lösemittel zur Reaktion gebracht (20 h bei 80 °C gefolgt von 4 h bei 100 °C). Die Isolation des fertigen Polymers erfolgte durch Fällung der Reaktionsmischung in wahlweise Methanol oder Isopropanol. Die Analyse mittels GPC, bei der Dimethylformamid als Eluent eingesetzt und Poly(2-vinylpyridin) als Polymerstandard genutzt wurde, ergab, dass sowohl die Umsetzung des Lignins mit Formaldehyd als auch die Umsetzung mit dem

Diisocyanatpräpolymer zu einer erheblichen Erhöhung der molaren Masse führte. Abbildung 3-8 zeigt die molaren Massen des unveränderten Lignins und des modifizierten Lignins und Abbildung 3-9 die molaren Massen des Polyurethans.

	M_n (g mol ⁻¹)	M_w (g mol ⁻¹)	PDI	T_g (°C)
As-received lignin	1840	225 000	122	108
Cross-linked lignin (100% area, FC lignin)	12 500	763 000	61	154
Cross-linked lignin (high MW area, 92%)	259 000	896 000	3.5	154

Abbildung 3-8: Molare Massen des unmodifizierten/modifizierten Lignins (Quelle: Saito et al. 2013)

FC lignin (wt%)	OCN-PBD-NCO (wt%)	NCO/OH (mol mol ⁻¹)	M_n (g mol ⁻¹)	M_w (g mol ⁻¹)	PDI	Area in SEC chromatogram (%)
80	20	0.051	15 800	1 280 000	81	100
			392 000	1 440 000	3.7	93
75	25	0.068	13 600	1 860 000	137	100
			531 000	2 150 000	4.1	91
70	30	0.088	9700	1 010 000	104	100
			346 000	1 240 000	3.6	88
65	35	0.110	17 400	1 280 000	74	100
			389 000	1 440 000	3.7	94

Abbildung 3-9: Molare Massen des Polyurethans abhängig vom Massenanteil des modifizierten Lignins (Quelle: Saito et al. 2013)

Aus den Ergebnissen ihrer DMA-Messungen schlussfolgerten Saito *et al.*, dass bei ihrer dargestellten Syntheseprozedur ein Ligningehalt im fertigen Polymer von 65 – 75 % zu den besten Ergebnissen bezüglich mechanischer Eigenschaften und thermoplastischer Verarbeitbarkeit führt. Ein zu niedriger Ligningehalt (60 %) würde zu starken Vernetzungen im Polymer führen und die Schmelz- und Lösbarkeit beeinträchtigen, während ein zu hoher Ligninanteil (80 %) das Polymer spröde macht.

Duong *et al.* berichteten 2014 von einer erfolgreichen Synthese von Polyurethanen aus Kraft-Lignin, welche hohe molare Massen und thermoplastische Eigenschaften aufwiesen. Ausgangspunkt war Schwarzlauge aus einer Vielfalt von Laubbäumen vietnamesischer und thailändischer Herkunft. Das Lignin wurde aus der Schwarzlauge isoliert, indem die Schwarzlauge (1400 mL, pH = 12) mit demineralisiertem Wasser (250 mL) verdünnt und mit Kohlenstoffdioxid (3 h bei 60 °C) gespült wurde. Die Mischung wurde danach mit Schwefelsäure (2000 mL, 0,2 M) auf einen pH-Wert von 9 angesäuert, woraufhin das Lignin begann auszufallen. Im nächsten Schritt wurde eine Alaunlösung (1000 mL, 0,2 M) unter Rühren hinzugefügt, um den pH-Wert weiter auf 4 zu

senken. Das ausgefallene Lignin wurde dann abfiltriert, gewaschen und unter Vakuum getrocknet. Für die Synthese wurde das gewonnene Lignin (10 g) in N,N-Dimethylacetamid (DMAc, 350 mL) bei 50 °C für 40 Minuten gelöst. Währenddessen wurde eine Lösung von Methylendiphenyldiisocyanat in N,N-Dimethylacetamid (100 mL) angefertigt, die auf das Lignin abgestimmt ein NCO/OH -Verhältnis von 1 hatte. Bei Raumtemperatur wurde die MDI-Lösung zum gelösten Lignin gegeben und Zinnoktoat als Katalysator (0,01 %) hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wurde für 2,5 h, 3,0 h und 3,5 h bei 80 °C unter Rühren gehalten. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt und mit Aceton und demineralisiertem Wasser mehrfach gewaschen. Das hergestellte Polyurethan wurde durch Gefriertrocknung getrocknet. FTIR-Messungen bestätigten die Bildung von Urethangruppen im Produkt unter anderem durch die Abwesenheit von Hydroxylgruppen. Rücklösungsversuche in DMAc zeigten, dass mit zunehmender Reaktionszeit die Löslichkeit des Polymers abnimmt, was ein Indiz für die mit der Reaktionszeit steigende molare Masse ist. Die Löslichkeit an sich aber ist ein Beweis für die thermoplastische Eigenschaft des fertigen Polymers. So kann das synthetisierte Polymer in gelöster Form verarbeitet werden, wie es beim *Spin-Coating* ausgenutzt wird. Die molaren Massen der Polyurethanproben wurden per GPC bestimmt. Die Messungen fanden in DMAc als Lösemittel statt und als Polymerstandard wurde Polystyren gelöst in DMAc verwendet. Abbildung 3-10 zeigt die Ergebnisse der GPC-Messungen des Lignin und der Polyurethane.

Samples	Time reaction (h)	M_w (g/mol)	M_n (g/mol)	MWD (M_w/M_n)
Lignin	-	5400	1800	2.8
LigPU2.5	2.5	724000	588000	1.2
LigPU3.0	3.0	912000	694000	1.3
LigPU3.5	3.5	N/A (Insoluble)	N/A (Insoluble)	N/A

Abbildung 3-10: Molare Masse des Lignins und der Polyurethane (Quelle: Duong et al. 2014)

Die Ergebnisse zeigen eine starke Abhängigkeit der molaren Masse des Polyurethans von der Reaktionszeit. Ausgangslage dieser wissenschaftlichen Arbeit sollen die Ergebnisse von Duong *et al.* sein.

3.3 Analysemethoden

3.3.1 Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie

Aufgrund ihrer einfachen und schnellen Handhabung hat sich die Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie zu einer sehr weit verbreiteten Methode zur Strukturaufklärung organischer Substanzen entwickelt. Ihr Aufbau und Funktionsprinzip sind prinzipiell relativ simpel. Eine thermische Strahlungsquelle (schwarzer Körper) erzeugt Infrarotstrahlung. Diese wird über ein Linsen-Spiegel-System in ein Michelson-Interferometer eingekoppelt, welches aus einem Strahlenteiler, einem fest montierten und einem bewegbaren Spiegel besteht. Der auf den Strahlenteiler auftreffende Lichtstrahl wird in zwei Teilstrahlen zerlegt, wovon einer auf den festen und der andere auf den beweglichen Spiegel trifft. Beide werden reflektiert und am Strahlenteiler wieder vereinigt. Da die beiden Spiegel durch die Beweglichkeit des einen Spiegels unterschiedliche Abstände zum Strahlenteiler haben, kommt es durch unterschiedliche Weglängen zu Interferenzen. Durch kontrollierte, kontinuierliche Änderung des Spiegelabstandes wird eine sich zeitlich ändernde Interferenz erzeugt, welche mit einem Detektor in einem Interferogramm aufgezeichnet wird. Durch Fourier-Transformation wird aus dem Interferogramm ein Spektrum berechnet. Die zu analysierende Substanz wird zwischen Interferometer und Detektor platziert und tritt je nach vorhandenen funktionellen Gruppen mit der Strahlung in Wechselwirkung (Absorption der Strahlung). Durch Vergleich der Spektren mit Datenbanken kann auf die Substanz zurückgeschlossen werden.

Auch ohne Einsatz von Datenbanken ist die FTIR für die Untersuchung von Ligninen und aus Lignin synthetisierten Polymeren eine sehr nützliche Methode. Da jede funktionelle Gruppe charakteristische Absorptionsbanden im Spektrum erzeugt, können aus den Spektren Rückschlüsse auf z.B. die Vollständigkeit von Reaktionen oder neu gebildete funktionelle Gruppen gezogen werden. Typischerweise werden Lignine und aus ihnen synthetisierte Polyurethane, die Feststoffe sind, als Kaliumbromid-Presslinge vermessen. Für Flüssigkeiten bietet sich die ATR-FTIR an, die über einen separaten ATR-Aufsatz realisiert wird.

3.3.2 Gel-Permeations-Chromatographie³²

Die Gel-Permeations-Chromatographie, welche auch als *Size Exclusion Chromatography* (SEC) bezeichnet wird, ist eine analytische Methode zur Bestimmung von Molmassenverteilungen löslicher Polymere.³³ Sie kann aber auch zur Fraktionierung von Polymeren genutzt werden. Der Geräteaufbau mit Eluent-Reservoir, Entgaser, Pumpe, Injektor, Säulen und Detektoren ähnelt stark dem einer HPLC. Während die Trennung bei chromatografischen Verfahren wie GC und HPLC auf Verteilungs- und Adsorptionseffekten zwischen den funktionellen Gruppen des Analyten und der stationären Phase basiert, erfolgt eine Trennung der Polymermoleküle bei der GPC rein nach der Größe (genauer dem hydrodynamischen Volumen) der Polymermoleküle. Unter dem hydrodynamischen Volumen ist das Volumen zu verstehen, welches ein Polymermolekül in gelöster Form als Polymerknäuel einnimmt. Dieses Volumen ist für ein spezifisches Polymer in einem spezifischen Lösemittel proportional der molaren Masse des Polymers.

Die Auftrennung der Polymermoleküle findet in der Säule statt. Diese ist mit einem kugelförmigen, hochvernetzten Polystyren-Gel mit einer definierten Porengrößenverteilung ($10 - 10^5 \text{ nm}$) gepackt. Bei der Trennung können Polymermoleküle aus dem Eluentenstrom (mobile Phase) in die Poren der stationären Phase hinein diffundieren. Aufgrund der Porengrößenverteilung gibt es für Polymerknäuel mit kleinem hydrodynamischem Volumen mehr Poren, in die sie hinein diffundieren können, als für große Knäuel. Sie verweilen folglich länger auf der stationären Phase und werden später eluiert (stärker retardiert) als große Polymerknäuel, welche früher eluiert (schwächer retardiert) werden. Wenn die Trennleistung einer Trennsäule trotz Optimierung aller Betriebsparameter nicht optimal ist, besteht die Möglichkeit andere Säulen einzusetzen oder eine weitere identische Säule in Reihe zu schalten. In diesem Fall würde sich die Auflösung um Faktor $\sqrt{2}$ verbessern (vgl. Fundamentalgleichung der Chromatographie).

³² Im Folgenden grundlegend: Tieke 2012

³³ Vgl. Brahm 2009

Die Detektion erfolgt in der Regel durch Messung des Brechungsindex (RID) oder der UV-Absorption des Eluats (VWD). Alternativ können auch z.B. Viskositäts- oder Lichtstreuungsdetektoren verwendet werden. Die Messdaten werden in einem Chromatogramm dargestellt, in dem das Detektorsignal als Funktion des Elutionsvolumens aufgetragen wird.

Da es sich bei der GPC um keine Absolutmethode, sondern um eine Relativmethode handelt, kann die molare Masse der Polymere nicht direkt bestimmt werden. Es ist nötig, das System vorher mit geeigneten Polymerstandards mit einer engen Molekulargewichtsverteilung und definierten Molmassen zu kalibrieren. Mit Hilfe der Kalibrierungskurve kann dann aus dem Elugramm die Verteilungskurve berechnet werden.

Die GPC ist ein leistungsfähiges Werkzeug bei der Analyse von Ligninen und speziell aus Ligninen synthetisierten thermoplastischen Polyurethanen. Da natürliches und auch technisches Lignin keine einheitlich definierte Struktur aufweist, gibt es für diese Produktgruppe keine definierten Polymerstandards. Es sind lediglich vergleichende Messungen gegen bekannte und verfügbare Polymerstandards möglich. In der recherchierten Literatur wird bei GPC-Messungen von Ligninen und ligninhaltigen Polymeren als Polymerstandard häufig Polystyren³⁴ und Poly(2-vinylpyridin)³⁵ eingesetzt.

³⁴.Vgl. Bonini et al. 2005

³⁵ Vgl. Saito et al. 2013

3.3.3 Ubbelohde-Kapillarviskosimetrie³⁶

Die Ubbelohde-Kapillarviskosimetrie ist eine Methode zur Bestimmung der Viskosität von Flüssigkeiten. Abbildung 3-11 zeigt eine schematische Darstellung eines Ubbelohde-Kapillarviskosimeters.

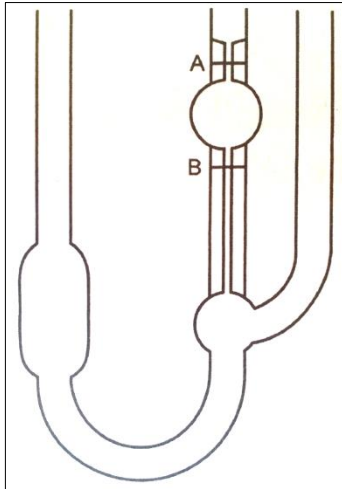


Abbildung 3-11: Schematische Darstellung eines Ubbelohde-Kapillarviskosimeters (Quelle: Tieke 2012)

Der wichtigste Teil des Viskosimeters ist eine dünne und lange Kapillare bekannten Durchmessers und bekannter Länge, durch die die zu messende Flüssigkeit in einer zu bestimmenden Zeit zwischen den Messmarken A und B nach unten sinkt. Die die Flüssigkeit durch die Kapillare treibende Kraft ist die Erdbeschleunigung. Grundlage für die Messung der Viskosität mit diesem Verfahren ist das Gesetz von Hagen-Poiseuille:

$$\eta = \frac{\pi \cdot r^4 \cdot \Delta p \cdot t}{8 \cdot l \cdot V}.$$

Dabei ist r der Durchmesser der Kapillare, Δp die Druckdifferenz an der Kapillare, $\frac{V}{t}$ der Volumenstrom durch die Kapillare und l die Länge der Kapillare. Bei geeichten Viskosimetern kann die kinematische Viskosität durch Multiplikation der Durchflusszeit mit der Gerätekonstanten berechnet werden. In einigen Fällen ist eine mathematische Korrektur der Durchflusszeit notwendig (Hagenbach-Couette Korrektur). Die Kenntnis über die Viskosität von Polymerlösungen ist insofern nützlich, dass über die Mark-Houwink-Beziehung aus der Grenzviskosität die molare Masse des Polymers bestimmt werden kann. Dies ist möglich,

³⁶ Im Folgenden grundlegend: Tieke 2012

da die Viskosität einer Polymerlösung eine Funktion der Art des Lösemittels, des Polymers, der Molmasse des Polymers, der Konzentration des Polymers und der Temperatur ist. Für die Molmassenbestimmung sind Tabellenwerke heranzuziehen, in denen die Mark-Houwink-Konstanten für das spezielle Polymer in dem speziellen Lösemittel niedergeschrieben sind. Vergleichbar mit dem Mangel an definierten Polymerstandards für GPC-Messungen von Lignin und ligninhaltigen Polymeren ist auch bei der Molmassenbestimmung von Ligninen und ligninhaltigen Polymeren mittels Ubbelohde-Kapillarviskosimetrie die Problematik gegeben, dass es kaum Mark-Houwink-Konstanten für den zu betrachtenden Fall gibt. Die Ubbelohde-Kapillarviskosimetrie soll daher als vergleichende Methode die tendenzielle Entwicklung der molaren Masse aufzeigen.

4 Experimenteller Teil

4.1 Geräte, Chemikalien und Materialien

Alle in dieser vorliegenden wissenschaftlichen Arbeit verwendeten Geräte, Chemikalien und Materialien, die für eine Reproduzierbarkeit wichtig sind, werden im Folgenden tabellarisch aufgeführt. Übliches Equipment wie z.B. Rührer, Thermometer und Waagen bzw. demineralisiertes Wasser wird nicht in der Auflistung berücksichtigt.

4.1.1 Geräte

Tabelle 4-1: Auflistung der verwendeten Geräte sowie deren Software

Geräteart	Hersteller	Modell	Software
FTIR	Jasco	FT/IR 410	Spectra Manager for Windows FTIR Measurement Programm Version 3.02.00 (Build 8)
GPC	PSS	SECurity GPC System	PSS Win GPC Unichrom Build 2830
Schmelzpunktgerät	Büchi	B-545	-
Ubbelohde Viskosimeter	Schott	501 10 Typ I	-

4.1.2 Chemikalien

Tabelle 4-2: Auflistung der verwendeten Chemikalien mit Gehaltsangabe

Reagenz	Hersteller	Produktklasse	Gehalt
Acetanhydrid	Merck	EMSURE	98,5 %
Aceton	VWR	Technical	99 %
Calciumchlorid	Merck	-	96 %
Ethylenglycol	VWR	AnalaR NORMAPUR	99,8 %
Glycerin	-	-	—
Imidazol	Roth	-	99 %
Kaliumbromid	Merck	Pro analysi	99,5 %
Kaliumhydrogenphthalat	Merck	Pro analysi	99,5 %
Methyldiphenyldiisocyanat	Merck	For synthesis	50 – 70 %
Natriumhydroxid	Merck	Pro analysi	99 %
N,N-Dimethylacetamid	Merck	For synthesis	99,0 %
Pyridin (getrocknet)	Merck	SeccoSolv	99,9 %
Raffinadezucker	Diamant	-	—
Schwarzlauge	Zellstoff Ro-senthal	-	—
Schwefelsäure	VWR	AnalaR NORMAPUR	98,0 %
Tetrahydrofuran	VWR	HiPerSolv CHROMA-NORM	99,70 %
Zinn(II) 2-Ethylhexanoat	Alfa Aesar	Technisch	—

4.1.3 Verbrauchsmaterialien

Tabelle 4-3: Auflistung der verwendeten Verbrauchsmaterialien mit wichtigen technischen Daten

Gegenstand	Hersteller	Typ	Technische Daten
Faltenfilter	Macherey-Nagel	MN 619 de	1-2 μm mittleres Rückhaltevermögen
Rundfilter	Fisherbrand	FB59207	8 μm Porengröße
	Roth	Rotilabo AP61.1	12-15 μm Rückhaltebereich
Spritzenfilter	Roth	Rotilabo P666.1	0,22 μm Porengröße
	VWR	514-0070	0,2 μm Porengröße

4.2 Durchführung

4.2.1 Acide Lignin Präzipitation

Die durchgeführte Prozedur erfolgte angelehnt an die Ergebnisse von Toledano *et al.*³⁷. Schwarzlauge wurde vor der Entnahme aus dem Vorratskanister durch starkes Schütteln des Kanisters homogenisiert. Es wurden anschließend 200 mL der Schwarzlauge mit Hilfe eines Messzylinders entnommen. Zur Entfernung von Schwebstoffen und anderen festen Bestandteilen wurde das entnommene Volumen einmal (20 – 25 μm Partikelretention) vakuumfiltriert. Für das Vakuum sorgte eine Membranpumpe (KNF LABOPORT N 842.3 FT.18). Während der Filterkuchen verworfen wurde, wurde das Filtrat in ein 500 mL fassenden Dreihalskolben überführt. Dieser war mit einem Magnetrührer (1200 rpm), einem Tropftrichter, einem Thermometer und einem Heizpilz ausgestattet. Das Filtrat wurde unter Rühren auf 60 °C erwärmt und tropfenweise mit 80 mL Schwefelsäure (25 %) angesäuert, da es sonst zu starker Schaumbildung kommt. Nach vollendeter Zugabe der Schwefelsäure wurde die Mischung eine weitere Stunde gerührt. Das ausgefallene Lignin wurde durch Vakuumfiltration (20 – 25 μm Partikelretention) von der flüssigen Phase getrennt. Der abgetrennte Niederschlag wurde anschließend mit Schwefelsäure ($\text{pH} = 2$) bei 60 °C gewaschen, bis das Filtrat nur noch eine blass gelbe Färbung hatte. Das isolierte Lignin wurde über Nacht bei 60 °C in einem Trockenschrank getrocknet und anschließen in einem Mörser feingerieben. Um das Lignin vor Feuchtigkeit, welche die nachfolgenden Methoden behindern könnten, zu schützen, wurde es in einem Exsikkator aufbewahrt.

4.2.2 Herstellung der Maßlösung die für Hydroxylbestimmung

Ungefähr 40 g Natriumhydroxydplättchen wurden in ein Becherglas eingewogen und in etwa 200 mL demineralisiertem Wasser vorgelöst. Die Lösung wurde anschließend quantitativ in ein 2 L fassenden Messkolben (0,5 M) überführt. Der Messkolben wurde daraufhin bis zum Eichstrich aufgefüllt und der Inhalt durch gründliches Schütteln homogenisiert. Für die Titerbestimmung wurden auf einer

³⁷ Toledano et al. 2009

Analysenwaage ungefähr 2,5 g Kaliumhydrogenphthalat als Ursubstantz auf 0,1 mg genau eingewogen, welches dann in etwa 200 mL demineralisiertem Wasser gelöst wurde. Unter Rühren (700 rpm) wurde die Kaliumhydrogenphthalatlösung gegen die hergestellte Maßlösung bis zu einem pH-Wert von 7 titriert und das verbrauchte Volumen an Natronlauge notiert. Es wurde eine Dreifachbestimmung gewählt, um die Eliminierung eines Ausreißers zu ermöglichen. Der pH-Wert wurde mit einem pH-Meter erfasst, welches täglich per Zweipunktverfahren kalibriert wurde.

4.2.3 Hydroxylgehaltsbestimmung von Lignin

Die Hydroxylgehaltsbestimmung erfolgte angelehnt an die ISO 14900:2001(E). Im ersten Schritt wurde ca. 85 mL des Acetylierungsreagenzes, welches aufgrund seiner geringen Stabilität jeden Tag frisch hergestellt werden muss, angesetzt. Dafür wurden 75 mL Pyridin (0,0075 % Wassergehalt), 9,5 mL Essigsäureanhydrid und 1,2 g Imidazol unter Rühren zusammengemischt. Gemäß der Formel:

$$\text{Hinzuzufügende Wassermenge, in mL} = 4,0 - 9A$$

mit A als Wassergehalt des Pyridins in % wurden 295 μL demineralisiertes Wasser zu den 75 mL Pyridin hinzugefügt (für eine ausführliche Rechnung siehe Anhang). Gemäß der Formel:

$$\text{Probenmenge, in g} = \frac{0,0098 \cdot M_r}{n}$$

mit M_r als molare Masse des Analyten und n als Anzahl erwarteter Hydroxylfunktionen pro Molekül wurden etwa 1,5 g des Lignins auf 0,1 mg genau in einen Rundkolben eingewogen (für eine ausführliche Rechnung siehe Anhang). Mittels Vollpipette wurden 25 mL des Acetylierungsreagenzes zum Lignin gegeben. Die gleiche Menge wurde auch in einen leeren Rundkolben gegeben, der als Blindprobe dient und genau wie der Probenkolben behandelt wird. Unter Rückfluss und Rühren und mit Calciumchlorid gefüllten Trockenrohren, da das Acetylierungsreagenz empfindlich gegenüber Feuchtigkeit reagiert, wurden beide Lösungen für 1 h bzw. 3 h leicht sieden gelassen. Nach abgelaufener Reaktionszeit wurden die Trockenrohre abgenommen und die Intensivkühler wurden

mit jeweils 25 mL demineralisiertem Wasser gespült. Anschließend wurden die Kolben auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Kolbeninhalte wurden quantitativ in jeweils einen separaten Messkolben, der 100 mL fasst, überführt und mit demineralisiertem Wasser auf Eichmarke aufgefüllt. Nach gründlicher Homogenisierung wurden sowohl von der Blindprobe als auch von der Ligninprobe 25 mL entnommen und mit demineralisiertem Wasser auf etwa 100 mL aufgefüllt. Mit der Maßlösung wurden die Lösungen bis zu einem pH-Wert von $9,7 \pm 0,3$ titriert. Dieser Endpunkt wurde gewählt, da es der pK_s -Wert von Phenolphthalein ist, ein pH-Indikator, der in der ISO 14900:2001(E) für eine kolorimetrische Titration empfohlen wird. Die Kolorimetrie wurde als Methode ausgeschlossen, da die ligninhaltige Lösung eine zu dunkle Färbung aufwies und die Beobachtung des Farbumschlages erschwerte. Um statistische Fehler zu reduzieren, wurde die Titration jeweils zweifach durchgeführt.

4.2.4 Hydroxylgehaltsbestimmung von Ethandiol und Saccharose

Um zu prüfen, ob sich die Methode nach ISO 14900:2001(E) bezüglich der Messgenauigkeit für die Bestimmung des Hydroxylgehaltes von Lignin eignet, wurden die Hydroxylgehalte von Ethandiol und Saccharose, die definierte und bekannte Hydroxylgehalte aufweisen, nach dieser Methode bestimmt. Die Bestimmung des Hydroxylgehaltes von Ethandiol und Saccharose erfolgt analog zur Bestimmung des Hydroxylgehaltes von Lignin. Gemäß der Formel:

$$\text{Probenmenge, in } g = \frac{0,0098 \cdot M_r}{n}$$

mit M_r als molare Masse des Analyten und n als Anzahl erwarteter Hydroxylfunktionen pro Molekül wurden für die Bestimmung ungefähr 0,304 g bzw. 274 μL Ethandiol und etwa 0,419 g Saccharose in Form von Haushaltszucker acetyliert (für eine ausführliche Rechnung siehe Anhang). Für das Ethandiol wurde eine Reaktionsdauer von 1 h gewählt, während die Reaktionsdauer bei der Saccharose 2 h betrug.

4.2.5 Darstellung der Polyurethane

Die Darstellung der thermoplastischen Polyurethane erfolge in Anlehnung an die Veröffentlichung von Duong *et al.*³⁸.

Isoliertes Kraft-Lignin wurde zusammen mit 87,5 mL DMAc in einem 500 mL fassenden Dreihalskolben bei 50 °C für 40 Minuten gelöst und wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Der Dreihalskolben war mit einem Intensivkühler, einem Tropftrichter, einem mit Calciumchlorid gefüllten Trockenrohr und einem KPG-Rührer mit Teflonrührblatt ausgestattet. Für die Erwärmung des Kolbens sorgte ein elektrisches Wasserbad. MDI wurde in 25 mL DMAc gelöst und in den Tropftrichter überführt, welcher bei Raumtemperatur in den Rundkolben entleert wurde. Nachdem Zinnoktoat, von dem vorher eine Lösung in DMAc hergestellt wurde (0,1272 g Zinnoktoat mit DMAc auf 10 mL aufgefüllt), als Katalysator (0,01 %) zur Reaktionsmischung gegeben wurde, wurde die Reaktionsmischung für 2,5 h bzw. 3,0 h auf 80 °C erwärmt und anschließend mit einem Eisbad abgekühlt, um die Reaktion zu verlangsamen und zu stoppen. Da sowohl das *NCO/OH*-Verhältnis als auch die Reaktionszeit variiert wurden, zeigt Tabelle 4-4 zur Übersicht die Zusammensetzung der Reaktionsmischungen.

Tabelle 4-4: Tabellarische Darstellung der Reaktionsmischungszusammensetzung (Rechnungen siehe Anhang)

Reaktionszeit	<i>NCO/OH</i>	Masse an Lignin	Masse an MDI	Volumen an Zinnoktoat
2,5 h	1:1	2,5 g	1,84 g	865 μ L
2,5 h	1:2	2,5 g	0,92 g	857 μ L
3,0 h	1:1	2,5 g	1,84 g	865 μ L
3,0 h	1:2	2,5 g	0,92 g	857 μ L

Bei jedem Durchgang wurden jeweils 1000 mL der abgekühlten Reaktionsmischung in fünf *Snap-Cap*-Gefäße, die mit 5 mL einer Aceton/Wassermischung gefüllt waren (0 %, 25 %, 50 %, 75 %, 100 %), pipettiert. Die Fällung des synthetisierten Polymers in den verschiedenen Aceton/Wassermischungen wurde beo-

³⁸ Duong et al. 2014

bachtet und das beste Fällungsergebnis wurde auf den Rest der Reaktionsmischung angewendet. Unabhängig vom NCO/OH -Verhältnis fielen Reaktionsmischungen, die nur 2,5 h erhitzt wurden, am besten in 100 % Aceton aus, während Mischungen, die 3,0 h erhitzt wurden am besten in einer 50:50 Aceton/Wassermischung ausfielen. Die Reaktionsmischung wurde mit 500 mL des zuvor erwähnten Fällungsmittels gefällt. Das Produkt wurde abschließend durch Vakuumfiltration (20 – 25 μm Partikelretention) isoliert, an der Luft getrocknet und fein gemörsert.

4.2.6 GPC-Messung des Lignins

Für die Messung der Molmassenverteilung des Lignins wurde eine Lösung von Lignin in THF (HPLC-Grade) angefertigt (5 mL, 2,5 $g L^{-1}$). Zum Schutz der Trennsäule vor unlöslichen Partikeln wurde die Lösung über einen Mikrofilter mit 0,2 μm Porengröße filtriert. Die filtrierte Probe wurde anschließend mit einer neuen Einwegspritze aufgezogen und mit einer geeichten GPC-Kanüle in den manuellen Injektor mit Probenschleife überführt. Tabelle 4-5 stellt die Messbedingungen dar.

Tabelle 4-5: Messbedingungen für die Bestimmung der Molmassenverteilung von Lignin

Komponente	Bezeichnung	Betriebsparameter/technische Daten
Eluent	THF p.a.	-
Pumpe	Agilent 1100 Series	Flussrate: $1,000 \text{ ml min}^{-1}$
Injektor	Rheodyne 7725i Pro-benschleife	Injektionsvolumen: $100,000 \mu\text{L}$
Säulenofen	Agilent 1100 Series	Temperatur: $35 \text{ }^{\circ}\text{C}$
Säulen	1x PSS SDV 8 * 50 mm Vorsäule	-
	2x PSS SDV 8 * 300 mm Linear M 5μ	Partikelgröße: $5 \mu\text{m}$ Molmassenbereich: $50 - 10000000 \text{ g mol}^{-1}$
Detektor	Agilent 1100 Series VWD	Wellenlänge: 254 nm
Kalibrierung	PSS ReadyCal-Kit Polystyren	Kalibrierbereich: $376 - 2570000 \text{ g mol}^{-1}$

Die Auswertung der erfassten Chromatogramme erfolgte mit Hilfe der PSS Win GPC Software. Aus den manuell gesetzten Integrationsgrenzen wurden mit den Daten der Kalibrierung (Polystyren in THF) die Molmassenverteilung und \bar{M}_n , \bar{M}_w , \bar{M}_z und die Polydispersität berechnet.

4.2.7 Viskositätsbestimmung der Lignin- und Polymerlösungen

Als vorbereitende Maßnahme wurde das Ubbelohde-Kapillarviskosimeter mit DMAc, welches später auch als Lösemittel eingesetzt wurde, mehrfach gespült, um Verunreinigungen aus dem Viskosimeter zu entfernen. Lösungen des Lignins und der Polyurethane wurden hergestellt, indem exakt $250,0 \text{ mg}$ der Proben auf der Analysenwaage in Messkolben eingewogen und mit DMAc auf ein Volumen von 50 mL aufgefüllt wurden. Die Proben wurden über Nacht unter Rühren gelöst. Um nichtlösliche Bestandteile, welche die Messung behindern

und die feine Kapillare verstopfen würden, zu entfernen, wurden die Lösungen erst mit Faltenfilter (1-2 μm mittleres Rückhaltevermögen) und anschließend mit Hilfe von Einwegspritzen und Mikrofiltern (0,22 μm Porengröße) filtriert. Für die Messung wurden die zu vermessenden Lösungen über die Einfüll-Öffnung des Viskosimeters in das Gerät eingeleitet. Nach Schließen des Belüftungsrohres wurde die Lösung durch Aufbringen eines Unterdrucks (Peleusball mit Aktivkohlefilter) durch die Kapillare nach oben in einen Vorratsbereich gezogen. Der Flüssigkeitsstand sollte dabei oberhalb der oberen Messmarke sein. Das Vakuum wurde anschließend aufgelöst und danach das Belüftungsrohr wieder geöffnet. Die Lösung fließt nun selbstständig vom oberen Vorratsbereich durch die Kapillare in den unteren Vorratsbereich. Es wurde die Zeit gemessen, die der Flüssigkeitspegel braucht, um die Strecke zwischen den beiden Messmarken zurückzulegen. Um statistische Fehler zu reduzieren, wurden die Durchflusszeiten jeweils fünffach bestimmt. Vor jeder Messreihe wurde das Viskosimeter mit der zu messenden Lösung gespült, um Verschleppungen zu vermeiden.

4.2.8 FTIR-Messung

Das pulverförmige Lignin und die daraus synthetisierten Polyurethane wurden als Kaliumbromidpresslinge vermessen. Für die Herstellung eines solchen Presslings wurden auf der Analysenwaage etwa 1 – 2 mg der Probe in einen Achatmörser eingewogen und mit wasserfreiem Kaliumbromid auf eine Gesamtmasse von 250 – 300 mg aufgefüllt. Das Pulver wurde feingerieben und umgehend zu einer Tablette verpresst, da in die Probe eintretende Feuchtigkeit die Messung verfälschen würde. Als Presswerkzeug wurde eine hydraulische Presse der Firma Graseby Specac genutzt, mit der das Pulver für 2 Minuten einem Druck von 10 t ausgesetzt wurde. Nach einer Hintergrundmessung wurde die Tablette mit einer Auflösung von 4 cm^{-1} und einer Akkumulation von 8 Einzelmessungen in einem Wellenzahlenbereich von 4000 – 500 cm^{-1} vermessen. Die erzeugten Spektren wurden basislinienkorrigiert und geglättet. Da das MDI bei Raumtemperatur eine Flüssigkeit ist und sich die Methode des Kaliumbromidpresslings nicht dafür eignet, wurde es mit einem ATR-Aufsatz vermessen. Das MDI wurde flächendeckend auf den Zinkselenidkristall aufgetragen

und in einem Wellenzahlenbereich von $4000 - 650 \text{ cm}^{-1}$ vermessen, da die Eigenabsorption des Kristalls den Messbereich einschränkt. Zusätzlich zur Basislinienkorrektur und Glättung musste bei dem ATR-Spektrum eine ATR-Korrektur durchgeführt werden, um ein mit dem Lignin bzw. Polymer vergleichbares Spektrum zu erhalten.

4.2.9 Schmelzpunktbestimmung

Für die Bestimmung des Schmelzpunktes wurden die Proben in dünne Schmelzpunktkapillaren eingefüllt, welche anschließend in das Schmelzpunktmessgerät eingeführt wurden. Mit einem Temperaturgradienten von 20 K min^{-1} wurden die Proben in einem Temperaturbereich von $25 - 410 \text{ }^{\circ}\text{C}$ durch ein Vergrößerungsfenster beobachtet. Optische Änderungen des Probenmaterials wurden notiert.

5 Ergebnisse

5.1 Acide Lignin Präzipitation

Die Isolationsprozedur des Lignins wurde zweimal durchgeführt. Tabelle 5-1 zeigt die Ausbeuten der einzelnen Durchgänge.

Tabelle 5-1: Ausbeute der aciden Lignin Präzipitation

Durchgang	Volumen an Schwarzlauge	Masse an Lignin
1	200 mL	16,24 g
2	200 mL	19,46 g

5.2 Titerbestimmung

Tabelle 5-2 zeigt die Einwaagen an Ur-titer, die Volumina an verbrauchter Maßlösung und die berechneten Titer. Die Berechnung des Titers erfolgte nach folgender Formel:

$$t = \frac{\frac{m_{\text{Urtiter}}/M_{\text{Urtiter}}}{V_{\text{Maßlösung}}}}{c_{\text{soll}}}$$

Beispielrechnung:

$$t = \frac{\frac{2,6030 \text{ g}/204,22 \text{ g mol}^{-1}}{0,0254 \text{ L}}}{0,5 \text{ mol L}^{-1}} \approx 1,00363.$$

Tabelle 5-2: Ergebnisse der Titerbestimmung

Einwaage Kaliumhydrogenphthalat	Volumen Maßlösung	Berechneter Titer
2,6030 g	0,0254 L	1,00363
2,5165 g	0,0245 L	[1,00592]
2,5100 g	0,0245 L	1,00332
$\bar{t} = 1,00348$		

Der aus dem zweiten Durchgang berechnete Titer wird als Ausreißer betrachtet und nicht mitberücksichtigt. Der arithmetische Mittelwert wird aus den beiden verbleibenden Werten gebildet.

5.3 Hydroxylgehaltsbestimmung von Ethandiol und Saccharose

Die Berechnungen zur Hydroxylgehaltsbestimmung von Ethandiol und Saccharose basieren auf den gleichen Formeln wie bei der Hydroxylgehaltsbestimmung von Lignin und werden analog dazu durchgeführt (für Rechnung siehe Abschnitt 5.4 Hydroxylgehaltsbestimmung von Lignin). Tabelle 5-3 zeigt die Ergebnisse der Hydroxylgehaltsbestimmung von Ethandiol und Tabelle 5-4 die Ergebnisse der Hydroxylgehaltsbestimmung von Saccharose.

Tabelle 5-3: Ergebnisse der Hydroxylgehaltsbestimmung von Ethandiol

Volumen bei Blindprobe	Volumen bei Probe	OHZ in mg KOH g ⁻¹	OHZ in mmol g ⁻¹
Ethandiolmasse = 0,3070 g			
28,4 mL	23,5 mL	1797	32,0
28,5 mL	23,5 mL	1834	32,7
Ethandiolmasse = 0,2929 g			
28,8 mL	24,0 mL	1845	32,9
28,8 mL	24,0 mL	1845	32,9
Ethandiolmasse = 0,3070 g			
29,5 mL	24,7 mL	1760	31,4
29,5 mL	24,7 mL	1760	31,4
$\overline{OHZ} = 1807 \pm 40 \text{ mg KOH g}^{-1} (\pm 2,2 \%)$			
$\overline{OHZ} = 32,2 \pm 0,7 \text{ mmol g}^{-1} (\pm 2,2 \%)$			

Der theoretische Hydroxylgehalt von Ethandiol beträgt 32,22 mmol g⁻¹.

Tabelle 5-4: Ergebnisse der Hydroxylgehaltsbestimmung von Saccharose

Volumen bei Blindprobe	Volumen bei Probe	OHZ in mg KOH g ⁻¹	OHZ in mmol g ⁻¹
Saccharosemasse = 0,4205 g			
28,8 mL	24,0 mL	1285	22,9
28,8 mL	24,1 mL	1257	22,4
Saccharosemasse = 0,4153 g			
28,6 mL	23,8 mL	1301	23,2
28,6 mL	23,8 mL	1301	23,2
Saccharosemasse = 0,4205 g			
29,2 mL	24,3 mL	1312	23,4
29,2 mL	24,4 mL	1285	22,9
$\overline{OHZ} = 1291 \pm 19 \text{ mg KOH g}^{-1} (\pm 1,4 \%)$			
$\overline{OHZ} = 23,0 \pm 0,33 \text{ mmol g}^{-1} (\pm 1,4 \%)$			

Der theoretische Hydroxylgehalt von Sacchrose beträgt 23,37 mmol g⁻¹.

5.4 Hydroxylgehaltsbestimmung von Lignin

Die Ergebnisse der Hydroxylgehaltsbestimmung bei 1 h Rückflusszeit sind in Tabelle 5-5 und bei 3 h Rückflusszeit in Tabelle 5-6 dargestellt. Grundlage der Auswertung sind folgende Formeln:

$$OHZ \text{ in mmol g}^{-1} = \frac{(V_{\text{Blindprobe}} - V_{\text{Probe}}) * c_{\text{Maßlösung}} * t * 4}{m_{\text{Lignin}}}$$

$$OHZ \text{ in mg KOH g}^{-1} = \frac{(V_{\text{Blindprobe}} - V_{\text{Probe}}) * c_{\text{Maßlösung}} * t * M_{\text{KOH}} * 4}{m_{\text{Lignin}}}$$

Beispielrechnung:

$$OHZ \text{ in } mmol g^{-1} = \frac{(28,8 \text{ mL} - 26,1 \text{ mL}) * 0,5 \text{ mol L}^{-1} * 1,00348 * 4}{1,5003 \text{ g}}$$

$$\approx 3,61 \text{ mmol g}^{-1}$$

$$OHZ \text{ in } mg KOH g^{-1} = \frac{(28,8 \text{ mL} - 26,1 \text{ mL}) * 0,5 \text{ mol L}^{-1} * 1,00348 * 56,1 \text{ g mol}^{-1} * 4}{1,5003 \text{ g}} \approx$$

$$203 \text{ mg KOH g}^{-1}.$$

Aus allen Hydroxylgehaltsangaben werden jeweils ein arithmetischer Mittelwert und eine Standardabweichung gebildet.

Tabelle 5-5: Ergebnisse der Hydroxylgehaltsbestimmung bei 1 h Rückflussdauer

Volumen bei Blindprobe	Volumen bei Probe	OHZ in mg KOH g ⁻¹	OHZ in mmol g ⁻¹
Ligninmasse = 1,5003 g			
28,8 mL	26,1 mL	203	3,61
28,9 mL	26,1 mL	210	3,75
Ligninmasse = 1,5313 g			
28,9 mL	24,8 mL	301	5,37
28,9 mL	24,9 mL	294	5,24
Ligninmasse = 1,5222 g			
28,7 mL	23,9 mL	355	6,33
28,7 mL	24,0 mL	348	6,20
$\overline{OHZ} = 286 \pm 73 \text{ mg KOH g}^{-1} (\pm 25,5 \%)$			
$\overline{OHZ} = 5,09 \pm 1,30 \text{ mmol g}^{-1} (\pm 25,5 \%)$			

Tabelle 5-6: Ergebnisse der Hydroxylgehaltsbestimmung bei 3 h Rückflussdauer

Volumen bei Blindprobe	Volumen bei Probe	$\text{OHZ in mg KOH g}^{-1}$	$\text{OHZ in mmol g}^{-1}$
Ligninmasse = 1,4916 g			
28,9 mL	24,5 mL	332	5,92
28,9 mL	24,5 mL	332	5,92
Ligninmasse = 1,4956 g			
29,2 mL	24,7 mL	339	6,03
29,2 mL	24,7 mL	339	6,03
Ligninmasse = 1,4957 g			
29,1 mL	24,8 mL	324	5,77
29,1 mL	24,8 mL	324	5,77
Ligninmasse = 1,4956 g			
28,4 mL	24,3 mL	309	5,50
28,5 mL	24,3 mL	316	5,64
Ligninmasse = 1,4958 g			
28,8 mL	24,3 mL	339	6,04
28,8 mL	24,2 mL	346	6,17
$\overline{\text{OHZ}} = 330 \pm 12 \text{ mg KOH g}^{-1} (\pm 3,6 \%)$			
$\overline{\text{OHZ}} = 5,88 \pm 0,21 \text{ mmol g}^{-1} (\pm 3,6 \%)$			

5.5 Darstellung der Polyurethane

Für eine bessere Übersichtlichkeit wird im Folgenden das Lignin als Lig und die Polyurethane aus Lignin als LigPu bezeichnet. Die ersten beiden Ziffern stellen die Reaktionsdauer dar, während die letzten beiden Ziffern das *NCO/OH*-Verhältnis beschreibt. In Tabelle 5-7 sind die Ausbeuten des Polyurethans dargestellt.

Tabelle 5-3: Ausbeute an Polyurethan

Bezeichnung	Masse an Lignin	Masse an MDI	Ausbeute absolut	Ausbeute relativ
LigPu 2511	2,5 g	1,84 g	2,38 g	54,8 %
LigPu 2512	2,5 g	0,92 g	1,22 g	35,7 %
LigPu 3011	2,5 g	1,84 g	3,12 g	71,9 %
LigPu 3012	2,5 g	0,92 g	1,83 g	53,5 %

5.6 Molmassenverteilung von Lignin

In den folgende Abbildungen sind die Molmassenverteilung von Lignin abgebildet. Abbildung 5-1 zeigt die durch das VWD und Abbildung 5-2 die durch das RID detektierte Molmassenverteilung. In Tabelle 5-8 sind die verschiedenen mittleren Molmassen gegenübergestellt.

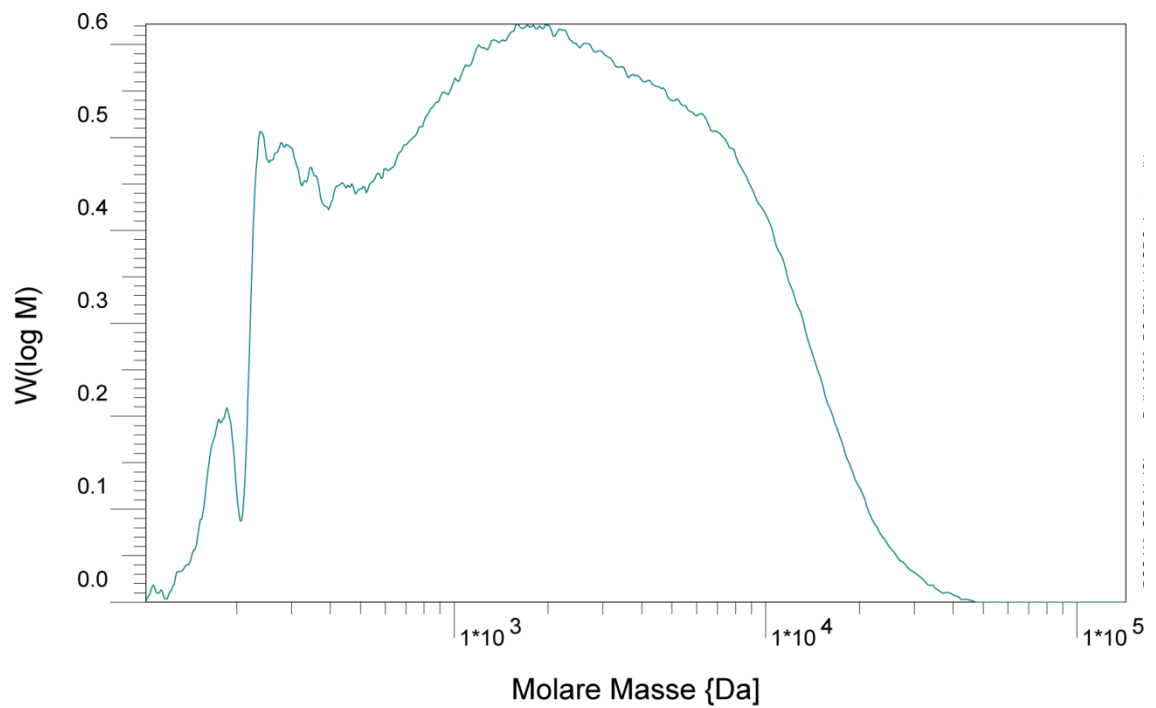


Abbildung 5-1: Molmassenverteilung von Lignin mit dem VWD aufgenommen

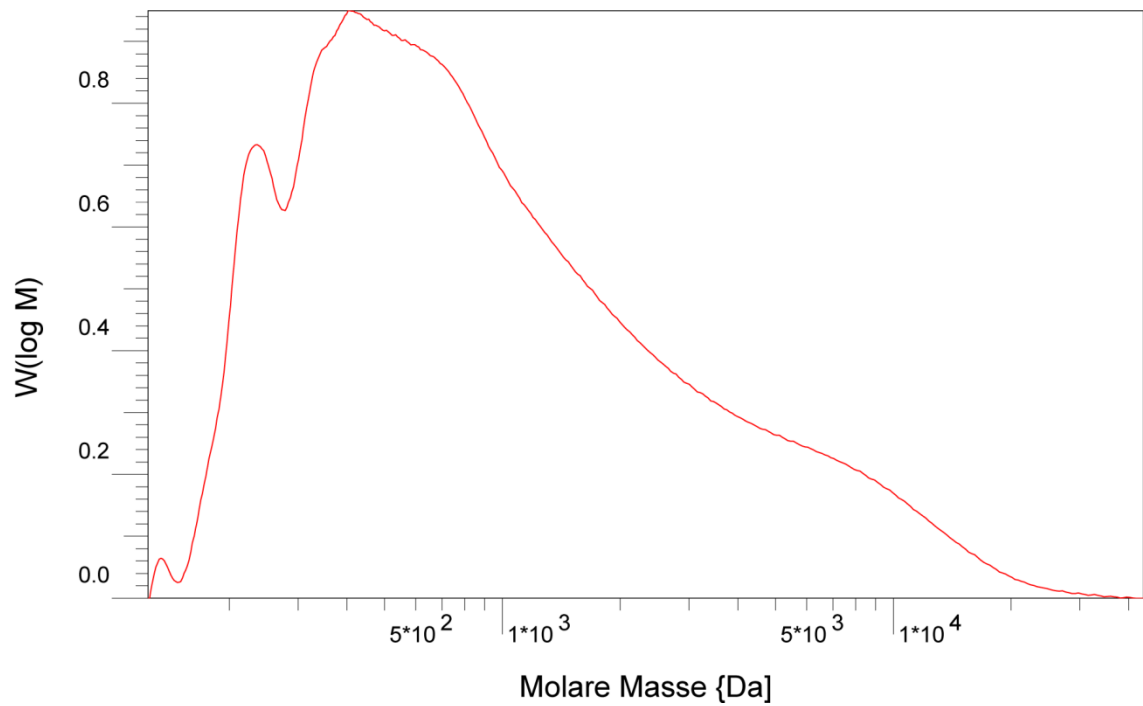


Abbildung 5-2: Molmassenverteilung von Lignin mit dem RID aufgenommen

Tabelle 5-4: Gegenüberstellung der mittleren Molmassen ermittelt mit dem VWD und RID

	VWD	RID
\bar{M}_n	$8,8770 * 10^2 \text{ g mol}^{-1}$	$5,8717 * 10^2 \text{ g mol}^{-1}$
\bar{M}_w	$3,7083 * 10^3 \text{ g mol}^{-1}$	$1,9121 * 10^3 \text{ g mol}^{-1}$
\bar{M}_z	$9,7468 * 10^3 \text{ g mol}^{-1}$	$6,8731 * 10^3 \text{ g mol}^{-1}$

5.7 Viskositätsbestimmung der Lignin- und Polymerlösungen

Die Ubbelohde-Kapillarviskosimetrie wurde bei einer Temperatur von 22 °C durchgeführt. Tabelle 5-9 stellt die gemessenen Durchflusszeiten für das reine Lösemittel und die Probelösungen dar. Grundlegend für die Berechnung der kinematischen Viskositäten ist folgende Formel:

$$\nu = K(\bar{t} - \vartheta)$$

mit ϑ als Korrektursekunde und $K = 0,01002$ als Gerätekonstante. Da sich die Durchflusszeiten in einem Bereich von 90 – 110 s befinden, gilt folgende Formel für die Korrektursekunde:

$$\vartheta = -0,02\bar{t} + 3,01$$

Beispielrechnung:

$$\vartheta = -0,02 * 91,5 \text{ s} + 3,01 \text{ s} = 1,18 \text{ s}$$

$$\nu = 0,01002 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-2}(91,5 - 1,18)\text{s} = 0,905 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}.$$

Tabelle 5-5: Ergebnisse der Kapillarviskosimetrie

Probe	Durchflusszeiten in s					\bar{t} in s	Korrektursekunde	Viskosität
DMAc	91,2	91,2	91,2	92,2	91,5	91,5	1,18	$0,905 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$
Lig	97,0	96,8	96,9	96,7	96,7	96,8	1,07	$0,959 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$
LigPu 2511	97,0	97,0	97,0	96,9	97,0	97,0	1,07	$0,961 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$
LigPu 2512	104,6	103,8	103,4	103,9	102,9	103,7	0,936	$1,030 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$
LigPu 3011	106,1	105,1	104,7	104,6	104,0	104,9	0,912	$1,042 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$
LigPu 3012	112,3	111,1	111,5	111,0	100,5	109,3	0,824	$1,087 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$

Zur Verdeutlichung der tendenziellen Entwicklung zeigt Abbildung 5-3 eine grafische Auftragung der Viskosität gegen die Reaktionsdauer der Polymere. Dabei ist ein Anstieg der Viskosität mit steigender Reaktionsdauer und sinkendem NCO/OH -Verhältnis zu beobachten.

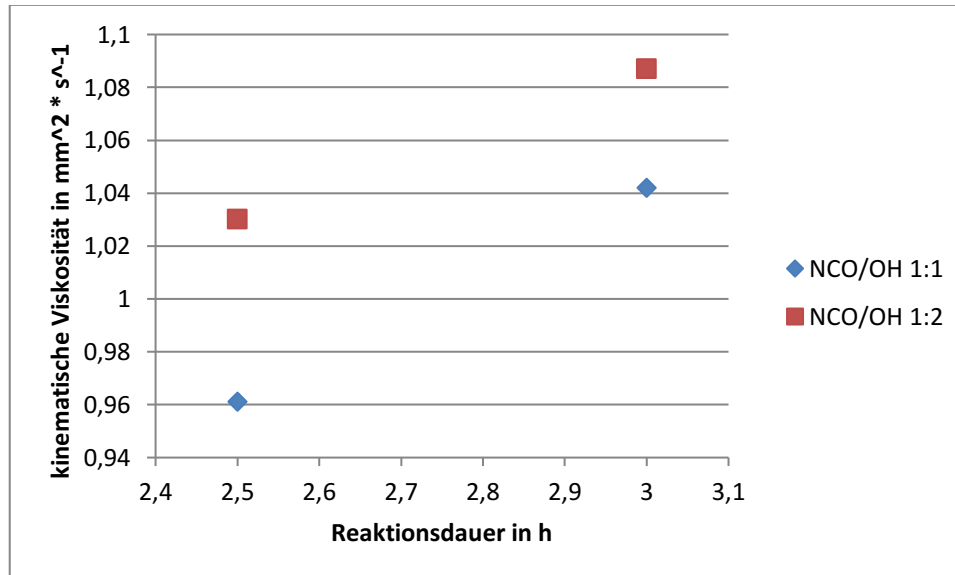


Abbildung 5-3: Grafischer Auftrag der Viskosität gegen die Reaktionsdauer

5.8 FTIR-Messung

Abbildung 5-4 zeigt die FTIR-Spektren aller synthetisierten Polymere. Da die Spektren der Polyurethane alle sehr ähnlich sind, wird in Abbildung 5-5 ein Polyurethan als Repräsentant zusammen mit dem Spektrum von Lignin und MDI gezeigt.

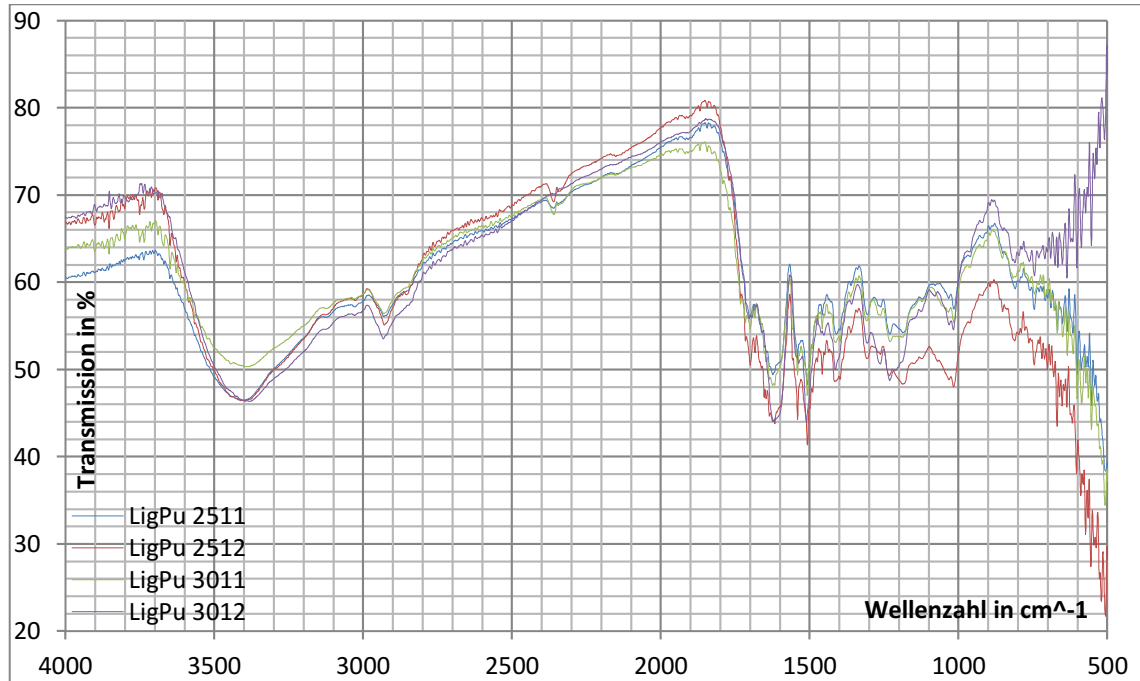


Abbildung 5-4: FTIR-Spektren aller Polymere

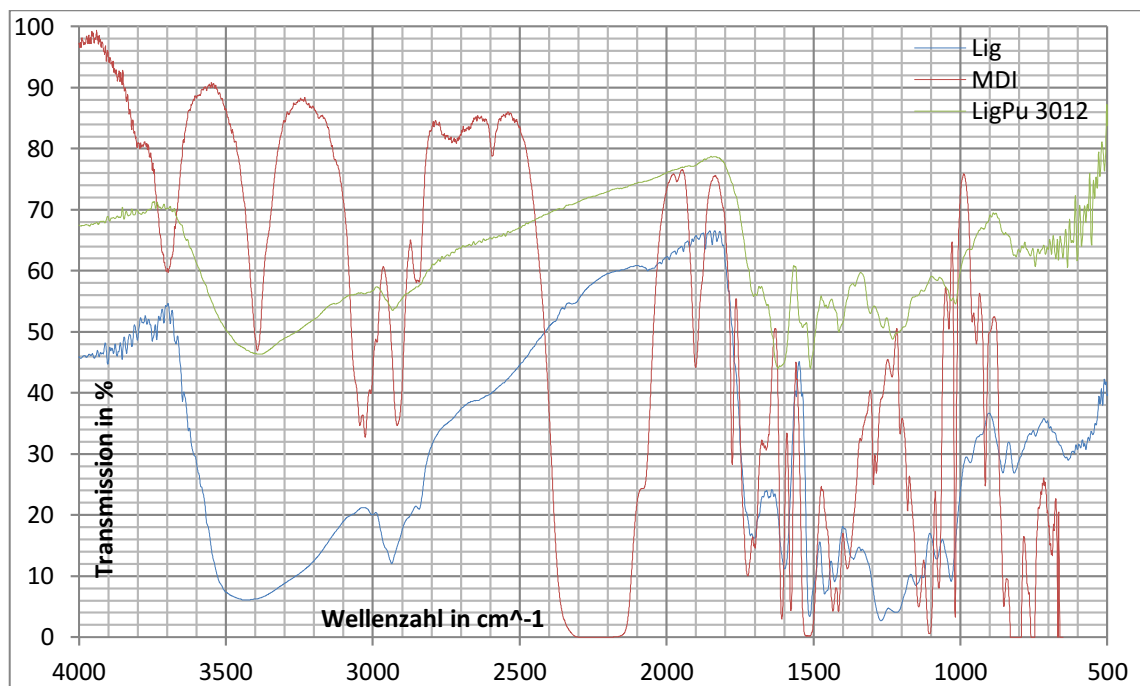


Abbildung 5-5: FTIR-Spektren aller Ausgangsstoffe und eines Polymers

Die Gegenüberstellung der Spektren der synthetisierten Polyurethane zeigt, dass die Spektren nahezu identisch sind. Alle Spektren zeigen bis auf eine Ausnahme die gleichen Banden, jedoch mit unterschiedlichen Transmissionen. Die unterschiedlichen Transmissionen der Banden lassen keine Trends erkennen. Zuvor genannte Ausnahme betrifft die Absorptionsbande bei einer Wellenzahl von etwa 2360 cm^{-1} . Diese ist bei den Polymeren LigPu 2511, LigPu 2512 und LigPu 3011, aber nicht bei LigPu 3012 zu sehen.

Im Folgenden sollen die Banden der Spektren von Lignin (Tabelle 5-6), von MDI (Tabelle 6-7) und von LigPu 3012 (Tabelle 5-8) tabellarisch den zugehörigen funktionellen Gruppen zugeordnet werden.³⁹⁴⁰

³⁹ Im Folgenden grundlegend: Pretsch et al. 1990

⁴⁰ Im Folgenden grundlegend: Flemings/Williams 1991

Tabelle 5-6: Tabellarische Bandenzuordnung von Lignin

Gemessene Wellenzahl in cm^{-1}	Zugeordneter Wellenzahlenbereich in cm^{-1}	Schwingungstyp
3422	3650 – 3200	O – H Streckschwingung
3004	3100 – 3000	arC – H Streckschwingung
2936	3000 – 2840	C – H Streckschwingung in –CH, –CH ₂ oder –CH ₃
2843	2850 – 2815	O – CH ₃ Streckschwingung
1703	1707 – 1690	C = O Streckschwingung (konjugiert)
1598	1625 – 1575	arC – C Schwingung
1514	1525 – 1475	arC – C Schwingung
1463	1475 – 1430	Asymmetrische Deformationsschwingung von –CH ₂ und –CH ₃
1428	1455 – 1410	Gerüstschwingung eines 5-Ring-Heteroaromaten
1363	1395 – 1365	Symmetrische Deformationsschwingung von –CH ₃
1217, 1152, 1081	1260 – 1000	C – O Streckschwingung in sekundären und phenolischen Alkoholen
1032	~1030 ⁴¹	In-plane-Schwingung von C – H in Guaiaxyl-Einheiten

⁴¹ Vgl. Bonini et al. 2005

Tabelle 5-7: Tabellarische Bandenzuordnung von MDI

Gemessene Wellenzahl in cm^{-1}	Zugeordneter Wellenzahlenbereich in cm^{-1}	Schwingungstyp
3393	3500 – 3300	<i>N – H</i> Streckschwingung in $-NH$ oder $-NH_2$
3044, 3026	3100 – 3000	<i>arC – H</i> Streckschwingung
2917	3000 – 2840	<i>C – H</i> Streckschwingung in $-CH$, $-CH_2$ oder $-CH_3$
2852	2880 – 2835	$O – CH_2$ Streckschwingung
2279	~2275	Asymmetrische Streck-schwingung eines aromatischen Isocyanatgruppe <i>arC – NCO</i>
1901, 1777, 1724, 1699, 1661	2000 – 1650	Kombinationsschwingung eines Aromaten
1608, 1577	1625 – 1575	<i>arC – C</i> Schwingung
1519	1525 – 1475	<i>arC – C</i> Schwingung
1434	1475 – 1430	Asymmetrische Deformationsschwingung von $-CH_2$ und $-CH_3$

Tabelle 5-8: Tabellarische Bandenzuordnung von LigPu 3012

Gemessene Wellenzahl in cm^{-1}	Zugeordneter Wellenzahlenbereich in cm^{-1}	Schwingungstyp
3382	3500 – 3300	<i>N – H</i> Streckschwingung in $-NH$ oder $-NH_2$
2932	3000 – 2840	<i>C – H</i> Streckschwingung in $-CH$, $-CH_2$ oder $-CH_3$
1704	1707 – 1690	<i>C = O</i> Streckschwingung (konjugiert)
1621	1650 – 1550	Deformationsschwingung von $-NH$ oder $-NH_2$
1510	1525 – 1475	<i>arC – C</i> Schwingung
1452	1475 – 1430	Asymmetrische Deformationsschwingung von $-CH_2$ und $-CH_3$
1307, 1263	1330 – 1050	<i>C – O</i> Streckschwingung in einem Ester

5.9 Schmelzpunktbestimmung

Bei der Schmelzpunktbestimmung konnte beobachtet werden, dass das Lignin bei einer Temperatur von ungefähr 205 °C seinen Aggregatzustand änderte und flüssig wurde. Bei den synthetisierten Polyurethanen konnte in einem Temperaturbereich von 25 – 410 °C keine Veränderungen des Aggregatzustandes beobachtet werden. Es wurde lediglich eine Zersetzungsreaktion beobachtet.

6 Diskussion der Ergebnisse

6.1 Charakterisierung des Lignins mittels GPC

Um den Erfolg bei der Synthese von thermoplastischen Polyurethanen mit hohen molaren Massen einschätzen zu können, ist die Kenntnis der molaren Masse des Ausgangsstoffes notwendig.

Die Charakterisierung des Lignins aus der aciden Präzipitation mittels GPC ergab, dass das isolierte Kraft-Lignin je nach Detektionsmethode Massenmittelwerte von $3,7083 \cdot 10^3 \text{ g mol}^{-1}$ bei VWD bzw. $1,9121 \cdot 10^3 \text{ g mol}^{-1}$ bei RID aufwies. Die jeweiligen Polydispersitäten betragen 4,2 bei VWD bzw. 3,3 bei RID, welche für Kraft-Lignine etwas zu hoch sind. Ein für Kraft-Lignine typischer Massenmittelbereich wäre $2000 - 3000 \text{ g mol}^{-1}$ ⁴², welcher sich annähernd mit obigen Messwerten deckt. Auch Pan/Saddler⁴³ beobachteten in ihren Messungen ein Massenmittel von 2400 g mol^{-1} für Kraft-Lignin.

Die Charakterisierung der Polyurethane mittels GPC zum direkten Vergleich der Molmassen bot sich leider nicht an, da das System zum Zeitpunkt dieser Arbeit nicht mit dem für das Polyurethan benötigte Lösemittel DMAc kompatibel war. Es musste zum Vergleich der Molmassen auf den Vergleich der Viskosität der Probenlösungen ausgewichen werden.

6.2 Hydroxylgehaltsbestimmung

Die Hydroxylgehaltsbestimmung von Kraft-Lignin mittels Acetylierung und Rücktitration bei 1 h Rückflussdauer ergab mit einer Dreifachbestimmung einen Wert von $5,09 \text{ mmol g}^{-1}$. Die Rückflussdauer von 1 h wurde angelehnt an die Veröffentlichung von Cateto *et al.*⁴⁴ gewählt. Die Größenordnung des Hydroxyl-

⁴² Vgl. Puls 2009

⁴³ Vgl. Pan/Saddler 2013

⁴⁴ Vgl. Cateto *et al.* 2008

gehaltenes ist vergleichbar mit den Werten von Cateto *et al.*⁴⁵, doch die Messgenauigkeit ausgedrückt durch die Standardabweichung ist mit 25,5 % sehr hoch. Es scheint so, als sei die Acetylierungsreaktion durch den sterischen Anspruch des Lignins nicht vollständig abgelaufen. Da laut ISO 14900:2001(E) die Rückflussdauer der zu analysierenden Substanz angepasst werden sollte, wurde für die weiteren Bestimmungen eine Rückflussdauer von 3 h gewählt. Das Ergebnis der Fünffachbestimmung ist ein Hydroxylgehalt von $5,88 \text{ mmol g}^{-1}$. Durch die Erhöhung der Reaktionszeit von 1 h auf 3 h konnte die Standardabweichung erfolgreich von 25,5 % auf 3,6 % reduziert werden. Abbildung 6-1 zeigt die Ergebnisse der Hydroxylgehaltsbestimmungen von Cateto *et al.*⁴⁶. Sie nutzten für die Untersuchungen die Methode nach ISO 14900:2001(E) und verschiedene NMR-spektroskopische Methoden. Bei den analysierten Ligninen *Indulin AT* und *Curan 27-11P* handelt es sich um mit dem Kraft-Prozess isolierte Lignine, während es sich bei *Sarkanda* um Soda-Lignin und bei *Alcell* um *Organosolv*-Lignin handelt.

Lignin sample	Total OH content (mmol/g)						Phenolic OH content (mmol/g)					
	¹³ C-NMR ^a	¹³ C-NMR ^b	³¹ P-NMR	Titration	Average	CV (%) ^c	¹³ C-NMR ^a	¹³ C-NMR ^b	³¹ P-NMR	¹ H-NMR	Average	CV (%) ^c
Alcell	5.24	5.68	5.07	5.04	5.26	5.6	3.82	3.93	3.74	3.73	3.81	2.4
Indulin AT	6.89	6.89	6.85	7.32	6.99	3.2	3.90	3.83	4.11	(3.20)	3.95	3.7
Sarkanda	5.39	5.29	5.25	5.10	5.26	2.3	2.46	2.00	2.74	2.43	2.41	12.6
Curan 27-11P	5.99	5.99	6.65	(9.3)	6.21	6.2	3.53	3.33	4.02	(1.80)	3.63	9.9

Abbildung 6-1: Ergebnisse der Hydroxylgehaltsbestimmung von Cateto *et al.* (Quelle: Cateto *et al.* 2008)

Das *Alcell*-Lignin aus dem *Organosolv*-Verfahren nutzten auch Saito *et al.* für ihre Synthese von thermoplastischen Polyurethanen. Sie ermittelten für ihr Lignin mittels ³¹P-NMR einen Gesamthydroxylgehalt von $5,60 \text{ mmol g}^{-1}$.⁴⁷

Eine Messgenauigkeit von 3,6 % liegt im Rahmen einer nasschemischen Prozedur mit manueller Titration. Zur Bestimmung der allgemeinen Messgenauigkeit dieser Methode wurden zusätzlich zum Lignin noch die Hydroxylgehalte von Ethandiol und Saccharose, die als Referenzsubstanz mit bekannten Hydroxylgehalten dienten, bestimmt. Dass sich die angewendete Methode für die Un-

⁴⁵ Vgl. Cateto *et al.* 2008

⁴⁶ Cateto *et al.* 2008

⁴⁷ Vgl. Saito *et al.* 2013

tersuchung von Ethandiol und Saccharose eignet, wurde bereits in der ISO 14900:2001(E) untersucht und belegt. In dieser Arbeit wurde auf die Bestimmung des systematischen Fehlers verzichtet. Das untersuchte Ethandiol wies einen Hydroxylgehalt von $32,2 \text{ mmol g}^{-1}$ auf, der sich mit dem theoretischen Wert von $32,22 \text{ mmol g}^{-1}$ deckte. Die dabei bestimmte Messgenauigkeit lag bei 2,2 %. Für die Saccharose wurde ein Hydroxylgehalt von $23,0 \text{ mmol g}^{-1}$ ermittelt. Auch dieser Wert deckte sich statistisch betrachtet mit dem Theoriewert von $23,37 \text{ mmol g}^{-1}$, da es innerhalb des 2σ -Bereiches liegt. Die Messgenauigkeit lag bei akzeptablen 1,4 %.

Der Vergleich der Hydroxylgehaltsbestimmungen von Lignin, Ethandiol und Saccharose zeigt, dass die nasschemische Hydroxylgehaltsbestimmung von Lignin via Acetylierung und Rücktitration eine ausreichend hohe Messgenauigkeit bietet und eine gute Alternative zu spektroskopischen Methoden wie der NMR ist.

6.3 FTIR-Messung

Die FTIR-Spektroskopie wurde eingesetzt, um Veränderungen der chemischen Struktur bei der Synthese von Polyurethanen aus Kraft-Lignin aufzuklären. Da die Spektren der Polyurethane alle sehr ähnlich sind, wird im Folgenden LigPu 3012 als Repräsentant diskutiert. Der Vergleich der Polyurethane untereinander erfolgt separat.

Das FTIR-Spektrum von Lignin zeigt bei einer Wellenzahl von 3422 cm^{-1} eine starke und breite Absorptionsbande. Diese wird durch die Wechselwirkungen zwischen der Infrarotstrahlung und den Hydroxylgruppen verursacht, die zu Streckschwingungen in der funktionellen Gruppe führen, und ist charakteristisch für Kraft-Lignin, welches viele aliphatische und phenolische Hydroxylgruppen besitzt. Die Anwesenheit von Hydroxylgruppen ist erwünscht, da sie für die Reaktion mit Isocyanaten zur Bildung von Polyurethanen notwendig sind. Die Verschiebung dieser Bande im Spektrum der Polyurethane in Richtung kleinerer

Wellenzahlen suggeriert die Abwesenheit von Hydroxylgruppen im synthetisierten Polyurethan. Stattdessen ist eine Absorptionsbande bei einer Wellenzahl von 3382 cm^{-1} im Falle von LigPu 3012 zu erkennen, die durch Streckschwingungen von Aminogruppen verursacht wird. Die Existenz von Aminogruppen kann zusätzlich an der Bande bei 1621 cm^{-1} (Deformationsschwingungen) festgemacht werden, welche in diesem Fall sogar Teil einer Amid(II)gruppe ist. Der Beweis der Existenz der Urethangruppe wird durch die $C-O$ -Streckschwingung eines Esters bei 1307 cm^{-1} komplettiert, da eine Urethangruppe sowohl als Ester als auch als ein Amid gesehen werden kann. Die FTIR-Messungen bestätigen eine erfolgreiche Synthese von Polyurethanen aus Lignin und MDI. Oben genannte Absorptionsbanden wurden auch von Saito *et al.*⁴⁸ und Duong *et al.*⁴⁹ beobachtet und veröffentlicht.

Der Vergleich der FTIR-Spektren der synthetisierten Polyurethane untereinander zeigte, dass diese nahezu identisch sind. Bis auf eine Ausnahme sind alle Banden in den Spektren gleich. Daraus lässt sich schließen, dass weder die Variation des NCO/OH -Verhältnisses noch die Variation der Reaktionszeit einen Einfluss auf die Bildung der funktionellen Gruppen im Polyurethan hat. Die bei einer Wellenzahl von 2360 cm^{-1} beobachtete Absorptionsbande in den Spektren von LigPu 2511, LigPu 2512 und LigPu 3011, welche im Spektrum von LigPu 3012 fehlte, ist auf die Isocyanatgruppe zurückzuführen. Polymere, die diese Bande im Spektrum aufwiesen, wurden möglicherweise nach der Fällung aus der Reaktionsmischung nicht gründlich genug mit Wasser gewaschen. Isocyanat, welches nicht mit Lignin reagierte, konnte somit nicht vollständig zerstört werden.

Im Vergleich zum von Duong *et al.*⁵⁰ aufgenommenen FTIR-Spektrum von MDI, wies das hier verwendete MDI Banden auf, welche nicht mit der theoretischen, chemischen Struktur des MDIs zu vereinbaren sind. Z.B. wurde bei 2852 cm^{-1}

⁴⁸ Saito et al. 2013

⁴⁹ Duong et al. 2014

⁵⁰ Duong et al. 2014

die Anwesenheit von Methoxygruppen beobachtet, die in der Struktur des MDIs nicht vorkommt. Das Substitutionsmuster eines in Paraposition di-substituierten Aromaten konnte zudem nicht gefunden werden. Beide Beobachtungen lassen sich aber damit erklären, dass das eingesetzte MDI keinen Gehalt an 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanat von 100 % hatte, sondern eine Mischung aus Di- und Triisocyanaten war.

6.4 Viskositätsbestimmung

Da die Molmassenbestimmung der synthetisierten Polymere via GPC nicht möglich war, musste die tendenzielle Entwicklung der Molmasse durch Vergleich der Viskositäten von Polymerlösungen untersucht werden. Diese Alternative ist möglich, da nach der Mark-Houwink-Beziehung die Viskosität zur molaren Masse und zur Lösungskonzentration in irgendeiner Form proportional ist. Der Aspekt der Abhängigkeit der Viskosität von der Lösungskonzentration konnte durch Herstellung von Lösungen gleicher Konzentrationen vernachlässigt werden.

Grundlage der Viskositätsbestimmung ist die Lösbarkeit der synthetisierten Polymere in einem geeigneten Lösemittel. Die erfolgreiche Herstellung der Polymerlösungen ist ein Indiz für die thermoplastischen Eigenschaften des synthetisierten Polymers. So können die hergestellten LigPus in einem thermoplastischen Nassprozess verarbeitet werden.⁵¹

Ausgehend von einem NCO/OH -Verhältnis von 1:1 wurde eine Abhängigkeit der molaren Masse des fertigen Polymers von der Reaktionszeit beobachtet. Die kinematische Viskosität von LigPu 3011 war größer als die von LigPu 2511, woraus man schließen kann, dass die molare Masse mit der Reaktionszeit steigt. Dieses Ergebnis ist nicht überraschend, da die Polymerketten mit steigender Reaktionszeit mehr Zeit für das Kettenwachstum haben. Die Abhängigkeit der Molmasse von der Reaktionszeit stellten Duong *et al.* in ihrer Veröffent-

⁵¹ Vgl. Duong et al. 2014

lichung dar⁵².

Zusätzlich zu den Versuchsbedingungen von Duong *et al.* wurde hier eine Versuchsreihe mit einem NCO/OH -Verhältnis von 1:2 durchgeführt, da der Einsatz des gesundheitsschädlichen MDI reduziert werden sollte. Auch hier konnte die Abhängigkeit der molaren Masse von der Reaktionszeit beobachtet werden. Polymerlösungen mit einem NCO/OH -Verhältnis von 1:2 hatten bei gleicher Reaktionsdauer aber höhere kinematische Viskositäten als die mit einem NCO/OH -Verhältnis von 1:1. Der Grund für diese Beobachtung könnte sein, dass es durch die Reduktion des NCO/OH -Verhältnisses bei der Reaktion von MDI mit Lignin zu weniger Vernetzungsreaktionen kommt.⁵³ Die Polymermoleküle könnten somit höhere Molmassen erreichen ohne durch Vernetzung unlösliche Partikel zu bilden. Unlösliche Partikel wären einer Analyse mittels Viskosimetrie nicht zugänglich.

6.5 Schmelzpunktbestimmung

Die erfolgreiche Herstellung von Polymerlösungen für die Viskositätsbestimmung zeigte, dass das synthetisierte Polyurethan thermoplastische Eigenschaften hat und in gelöster Form verarbeitet werden kann. Um zu Prüfen, ob das synthetisierte Polyurethan sich auch für eine schmelzflüssige Verarbeitung eignet, wurden die Schmelzpunkte des Lignins und der Polyurethane bestimmt. Während das Lignin einen Schmelzpunkt bei etwa 205 °C hatte, war bei den Polyurethanen in einem Bereich von 25 – 410 °C keinerlei Aggregatzustandsänderungen zu beobachten. Es wurde lediglich eine Zersetzungsreaktion festgestellt. Eine zu starke Vernetzung des Polymers, die das Schmelzen verhindern würde, kann durch die erfolgreiche Herstellung von Polymerlösungen ausgeschlossen werden, da unlösliche, vernetzte Kunststoffe wie Elastomere und Duroplasten keine Löslichkeit und keine Schmelzbarkeit zeigen. Elastomere

⁵² Vgl. Duong et al. 2014

⁵³ Vgl. Saito et al. 2013

können durch Einsatz von Lösemitteln lediglich stark gequollen werden.⁵⁴ Da die Lignin-Moleküle im Polyurethan als Hartsegmente⁵⁵ fungieren und das MDI durch die zwei aromatischen Ringe auch steife Segmente bilden, ist es plausibel, dass sich das Polymer ohne vorher zu schmelzen direkt zersetzt. Diese beobachteten Eigenschaften wären vergleichbar mit denen von Aramiden.

Abbildung 6-2 zeigt die chemische Struktur des Polyaramids PPTA. Durch den sehr hohen Gehalt an steifen, aromatischen Strukturen und der Amidgruppen, welche mit ihrem sp^2 -Bindungscharakter keine Moleküldrehung um die Bindung zulässt, ist das Molekül sehr linear. Dies ermöglicht einen hohen Orientierungsgrad der Moleküle und die Ausbildung von vielen Wasserstoffbrückenbindungen, die das Material hoch fest machen. Es kann nur in gelöster Form verarbeitet werden und zersetzt sich bei Erwärmung direkt ohne vorher zu schmelzen.⁵⁶

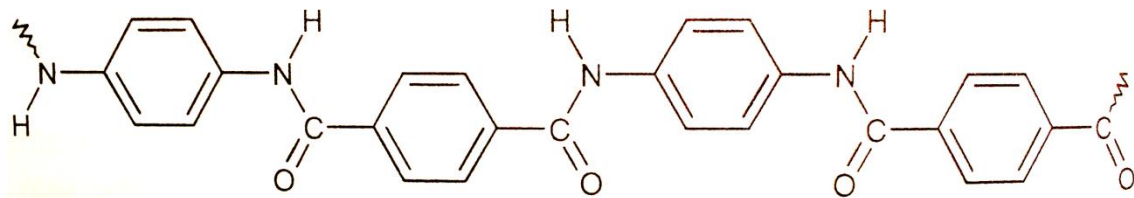


Abbildung 6-2: Chemische Struktur von PPTA (Quelle: Brahm 2009)

Die Struktur des synthetisierten Polyurethans weist durch den hohen Aromatengehalt und der kurzen Verknüpfungen zwischen den aromatischen Strukturen Ähnlichkeiten mit oben gezeigten Aramid auf.

⁵⁴ Vgl. Brahm 2009

⁵⁵ Vgl. Saito et al. 2013

⁵⁶ Vgl. Tieke 2012

7 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde Kraft-Lignin als Makromonomer für die Synthese von thermoplastischen Polyurethanen mit hoher molarer Masse durch acide Präzipitation aus Schwarzlauge isoliert. Die Charakterisierung des Rohstoffes bezüglich seiner Ausgangsmolmasse erfolgte mittels Gel-Permeations-Chromatographie mit Polystyren-Polymerstandard, welche sich als sehr hilfreiche Analysemethode erwies. Da das Kraft-Lignin die klassische Polyolkomponente bei der Synthese von Polyurethanen ersetzen sollte, war es notwendig, den Hydroxylgehalt des Kraft-Lignins zu bestimmen. Für diesen Zweck wurde eine bereits etablierte Prozedur zur nasschemischen Bestimmung des Hydroxylgehaltes von Polyolen für die Synthese von Polyurethanen einer Adaption unterzogen. Es wurde die Reaktionsdauer bei der Acetylierung des Kraft-Lignins variiert. Das Ergebnis war, dass die Messgenauigkeit durch eine Erhöhung der Reaktionsdauer von 1 h auf 3 h drastisch von 25,5 % auf 3,6 % reduziert werden konnte. Um abschätzen zu können, ob die erzielte Messgenauigkeit im Rahmen einer nasschemischen Prozedur mit manueller Titration liegt, wurden zusätzlich die Hydroxylgehalte von Ethandiol und Saccharose bestimmt. Diese dienten als Referenzsubstanz mit definierten und bekannten Hydroxylgehalten. Die Ermittlung der Hydroxylgehalte mit diesen Substanzen ergab für Ethandiol eine Messgenauigkeit von 2,2 % und für Saccharose eine Messgenauigkeit von 1,4 %. Eine Messgenauigkeit von 3,6 % ist in Anbetracht des Zeitaufwandes akzeptabel.

Für die Synthese von thermoplastischen Polyurethanen wurde Kraft-Lignin mit Methyldiphenyldiisocyanat in Dimethylacetamid mit Zinnoktoat als Katalysator zur Reaktion gebracht. Es wurde das NCO/OH -Verhältnis und die Reaktionsdauer variiert. Die Analyse der synthetisierten Polyurethane erfolgte mittels Ubbelohde-Kapillarviskosimetrie, Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie und Schmelzpunktbestimmung. Die FTIR-Spektren bestätigte eine erfolgreiche Synthese von Polyurethanen aus Kraft-Lignin und Methyldiphenyldiisocyanat und zeigte, dass die Variation des NCO/OH -Verhältnisses und der Reaktionsdauer keinerlei Einflüsse auf die chemische Grundstruktur des Polyurethans

hat. Die Ubbelohde-Kapillarviskosimetrie belegte die thermoplastischen Eigenschaften des synthetisierten Polyurethans, die sich in einem thermoplastischen Nassprozess verarbeiten lassen. Sie zeigte auch die Abhängigkeit der Molmasse der synthetisierten Polyurethane von der Reaktionsdauer und vom NCO/OH -Verhältnis. So steigt die Molmasse des Polyurethans mit steigender Reaktionsdauer und sinkendem NCO/OH -Verhältnis. Letztere Beobachtung ist sogar praktisch hinsichtlich der gesundheitsgefährdenden Eigenschaft von Isocyanaten, da so der Einsatz von Isocyanaten reduziert werden kann. Um die schmelzflüssige Verarbeitbarkeit des synthetisierten Polyurethans zu untersuchen, wurden die Schmelzpunkte der Polymere bestimmt. Es konnte in einem Temperaturbereich von $25\text{ }^{\circ}\text{C} - 410\text{ }^{\circ}\text{C}$ keine Aggregatzustandsänderung, sondern lediglich eine Zersetzungsreaktion beobachtet werden.

Hinsichtlich zukünftiger Untersuchungen zur Synthese von Polyurethanen aus Kraft-Lignin speziell thermoplastische Polyurethane können folgende Vorschläge gemacht werden:

Die Einrichtung einer Gel-Permeations-Chromatographie, welche mit den für Polyurethane benötigten Lösemitteln wie z.B. Dimethylacetamid kompatibel ist, wäre sehr hilfreich, um die Molmassen der synthetisierten Polyurethane beziffern zu können.

Das hier verwendete Methyldiphenyldiisocyanat war eine Mischung aus Di- und Triisocyanaten. Da polyfunktionelle ($n > 2$) Isocyanate Vernetzungen begünstigen und die Polyfunktionalität des Lignins nicht vermieden werden kann, sollten für eine Synthese von thermoplastischen Polyurethanen mit hohen Molmassen bi-funktionelle Isocyanate mit hohen Reinheitsgraden eingesetzt werden.

Eine Variation der Syntheseparameter hinsichtlich noch niedrigeren NCO/OH -Verhältnissen und höheren Reaktionszeiten und ihr Einfluss auf die Eigenschaf-

ten thermoplastischer Polyurethane könnte untersucht werden.

Desweiteren könnte über die Integration von Weichsegmenten in die fertigen Polyurethane nachgedacht werden, die möglicherweise Einfluss auf die thermische Verarbeitbarkeit der Polymere haben.

8 Literatur

- Bonini, C. et al. (2005), Polyurethanes and Polyesters from Lignin, in: Journal of Applied Polymer Science, 98. Jg., S. 1451-1456.
- Brahm, M. (2009), Polymerchemie kompakt: Grundlagen - Struktur der Makromoleküle - Technisch wichtige Polymere und Reaktivsysteme, S. Hirzel Verlag, S. 92.
- Cateto, C. A. et al. (2008), Lignins as Macromonomers for Polyurethane Synthesis: A Comparative Study on Hydroxyl Group Determination, in: Journal of Applied Polymer Science, 109. Jg., S. 3008-3017.
- Cateto, C. A. et al. (2010), POLYURETHANES AS A VIABLE ROUTE TO VALORISE LIGNIN.
- Cateto, C. A. et al. (2014), Lignin-based rigid polyurethane foams with improved biodegradation, in: Journal of Cellular Plastics, 50. Jg., Heft 1, S. 81-95.
- Duong, L. D. et al. (2014), High Molecular-Weight Thermoplastic Polymerisation of Kraft Lignin Macromers with Diisocyanate, in: BioResources, 9. Jg., Heft 2, S. 2359-2371.
- Faria, F. A. C. et al. (2012), Lignin-based polyurethane doped with carbon nanotubes for sensor applications, in: Polymer International, 61. Jg., S. 788-794.
- Flemings, I., Williams, D. H. (1991), Strukturaufklärung in der organischen Chemie, Thieme-Verlag.
- Hatakeyama, H., Hatakeyama, T. (2009), Lignin Structure, Properties, and Applications, in: Advances in Polymer Science, 232. Jg., S. 1-63.
- Pan, X., Saddler, J. N. (2013), Effect of replacing polyol by organosolv and kraft lignin on the property and structure of rigid polyurethane foam, in: Biotechnology for Biofuels, 6. Jg., S. 12-21.
- Pretsch, E. et al. (1990), Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen mit spektroskopischen Methoden, Springer-Verlag, S. I5-I280.
- Puls, J. (2009), Lignin: Verfügbarkeit, Markt und Verwendung - Perspektiven für

schwefelfreie Lignine.

- Saito, T. et al. (2013), Development of lignin-based polyurethane thermoplastics, in: RSC Advances, 3. Jg., S. 21832-21840.
- Schulze, M. (2014), Qualifizierung von IngenieurNachwuchs an Fachhochschulen: IngenieurNachwuchs - Kooperative Promotionen, http://fb05.h-bonn-rhein-sieg.de/annamedia/Downloads/Personenseiten/Schulze/Abstract_LignoBau.pdf, Zugriff am 08.08.2014.
- Stowasser, J. M., Petschenig, M., Skutsch, F. (1994), Stowasser: Lateinisch-deutsches Schulwörterbuch, Oldenbourg Schulbuchverlag, S. 296.
- Thakur, V. K. et al. (2014), Progress in Green Polymer Composites from Lignin for Multifunctional Applications: A Review, in: ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2. Jg., S. 1072-1092.
- Tieke, B. (2012), Makromolekulare Chemie - Eine Einführung, WILEY-VCH Verlag, S. 58.
- Toledano, A. et al. (2009), Characterization of lignins obtained by selective precipitation, in: Separation and Purification Technology, 68. Jg., S. 193-198.
- Wang, Z. et al. (2013), Mechanical and Thermal Properties of Polyurethane Films from Peroxy-acid Wheat Straw Lignin, in: BioResources, 8. Jg., Heft 3, S. 3833-3843.
- Wegener, G., Strobel, C. (1992), Bestimmung der phenolischen Hydroxylgruppen in Ligninen und Ligninfraktionen durch Aminolyse und FTIR-Spektroskopie, in: Holz als Roh und Werkstoff, 50. Jg., S. 417-420.
- Wünning, P. (2001), Applications and Use of Lignin as Raw Material, in: Hofrichter, M. (Hrsg.), Steinbüchel, A. (Hrsg.), Biopolymers - Lignin, Humic Substances and Coal, 1. Auflage, S. 117-127.
- Xue, B., Wen, J., Sun, R. (2014), Lignin-Based Rigid Polyurethane Foam Reinforced with Pulp Fiber: Synthesis and Characterization, in: ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2. Jg., S. 1474-1480.

9 Anhang

9.1 Rechnungen zur Hydroxylgehaltsbestimmung von Lignin

Die Berechnung der hinzuzufügenden Wassermenge erfolgt gemäß der Formel:

$$\text{Hinzuzufügende Wassermenge, in } mL = 4,0 - 9A$$

mit $A = 0,0075 \%$ als Wassergehalt des Pyridins.

Rechnung:

$$\text{Hinzuzufügende Wassermenge, in } mL = 4,0 - 9 * 0,0075 = 3,9325 \text{ mL}.$$

Da sich diese Wassermenge auf ein Pyridinvolumen von 1000 mL bezieht, muss zu den 75 mL nur folgende Wassermenge hinzugefügt werden:

$$\frac{3,9325 \text{ mL}}{1000 \text{ mL}} * 75 \text{ mL} \approx 295 \mu\text{L}.$$

Die Berechnung der Probenmenge an Lignin erfolgt gemäß der Formel:

$$\text{Probenmenge, in } g = \frac{0,0098 * M_r}{n}$$

mit $M_r \approx 2500 \text{ g mol}^{-1}$ als molare Masse des Analyten und $n = 15$ als Anzahl erwarteter Hydroxylfunktionen pro Molekül.

Rechnung:

$$\text{Probenmenge, in } g = \frac{0,0098 * 2500 \text{ g mol}^{-1}}{15} \approx 1,63 \text{ g}.$$

9.2 Rechnungen zur Hydroxylgehaltsbestimmung von Ethandiol und Saccharose

Die Berechnung der Probenmenge an Ethandiol erfolgt gemäß der Formel:

$$\text{Probenmenge, in } g = \frac{0,0098 \cdot M_r}{n}$$

mit $M_r \approx 62,07 \text{ g mol}^{-1}$ als molare Masse des Analyten und $n = 2$ als Anzahl erwarteter Hydroxylfunktionen pro Molekül.

Rechnung:

$$\text{Probenmenge, in } g = \frac{0,0098 \cdot 62,07 \text{ g mol}^{-1}}{2} \approx 0,304 \text{ g}.$$

Die Berechnung der Probenmenge an Saccharose erfolgt gemäß der Formel:

$$\text{Probenmenge, in } g = \frac{0,0098 \cdot M_r}{n}$$

mit $M_r \approx 342,30 \text{ g mol}^{-1}$ als molare Masse des Analyten und $n = 8$ als Anzahl erwarteter Hydroxylfunktionen pro Molekül.

Rechnung:

$$\text{Probenmenge, in } g = \frac{0,0098 \cdot 342,30 \text{ g mol}^{-1}}{8} \approx 0,419 \text{ g}.$$

9.3 Rechnungen zur Darstellung der Polyurethane

Für die Berechnungen wird von einer Ligninmenge von 2,5 g ausgegangen.

Rechnung:

$$\begin{aligned}
 2,5 \text{ g Lig} * 5,88 \text{ mmol OH g}^{-1} &= 14,7 \text{ mmol OH} \\
 14,7 \text{ mmol OH} * 7,99 \text{ mmol (NCO = OH) g}^{-1} &= 1,84 \text{ g MDI} \\
 \frac{1,84 \text{ g MDI}}{2} &= 0,92 \text{ g MDI.}
 \end{aligned}$$

Für die Versuchsreihe mit einem *NCO/OH*-Verhältnis von 1:1 wird also 1,84 g MDI benötigt, für die Versuchsreihe mit einem *NCO/OH*-Verhältnis von 1:2 entsprechend 0,92 g MDI.

Rechnung:

$$\begin{aligned}
 2,5 \text{ g Lig} + 1,84 \text{ g MDI} + (87,5 + 25) \text{ mL DMAc} * 0,94 \text{ g mL}^{-1} &= 110,09 \text{ g} \\
 2,5 \text{ g Lig} + 0,92 \text{ g MDI} + (87,5 + 25) \text{ mL DMAc} * 0,94 \text{ g mL}^{-1} &= 109,17 \text{ g.}
 \end{aligned}$$

Die Massen der Reaktionsmischungen betragen für ein *NCO/OH*-Verhältnis von 1:1 110,09 g und für ein *NCO/OH*-Verhältnis von 1:2 109,17 g.

Da die Katalysatormenge 0,01 % der Reaktionsmassen beträgt und die Katalysatorstammlösung eine Konzentration von 0,01272 g mL⁻¹ hat, ergeben sich folgende Katalysatorvolumina:

$$\begin{aligned}
 \frac{110,09 \text{ g} * 0,0001}{0,01272 \text{ g mL}^{-1}} &\approx 865 \text{ }\mu\text{L} \\
 \frac{109,17 \text{ g} * 0,0001}{0,01272 \text{ g mL}^{-1}} &\approx 858 \text{ }\mu\text{L}
 \end{aligned}$$

Bei einem *NCO/OH*-Verhältnis von 1:1 werden 865 μL und bei einem *NCO/OH*-Verhältnis von 1:2 werden 858 μL Katalysatorstammlösung hinzugegeben.